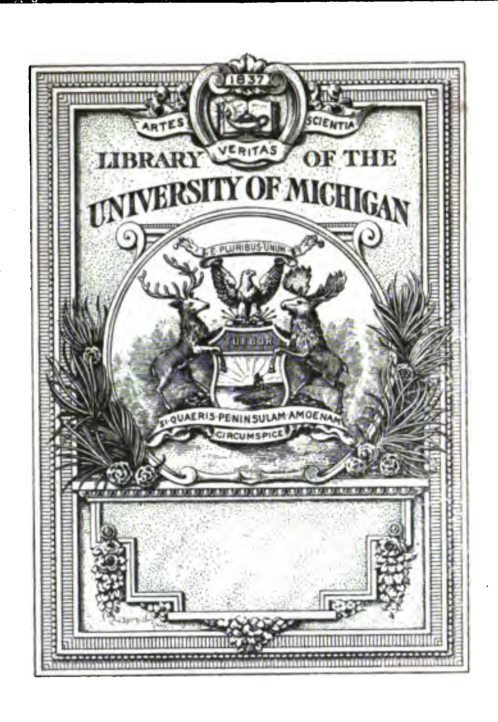

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Journal

für

Chemie und Physik

in Verbindung

mit

mehreren Gelehrten

herausgegeben

vom

Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,

aufserordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.

LXIV. Band.

(Der dritten Reihe vierter Band.)

Mit drei Kupfertafel.

Halle,

bei Eduard Anton.

1832.

Neues Jahrbuch
der
Chemie und Physik.

Eine wissenschaftliche Zeitschrift
des
pharmaceutischen Instituts zu Halle.

Unter besonderer Mitwirkung
der
HH. *Bischof*, *Brandes*, *Döbereiner*, *Duflos*, *Dulk*, *Dumenil*, *Fechner*, *Ficinus*, *Fuſs*, *Hausmann*, *Hermbstaedt*, *Jaeger*, *v. Kobell*, *Kreſsler*, *Nestmann*, *Nöggerath*, *Ohm*, *Pfaff*, *Schübler*, *Schweigger*, *Stromeyer* Vater und Sohn, *Weise* und *Wiggers*
herausgegeben
vom

Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,
aufserordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.

Vierter Band.
(1832. Band IV.)
Mit drei Kupfertafel.

Halle,
bei Eduard Anton.

1832.

Inhaltsanzeige.

Erstes und zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

Elektricität und Elektrochemie.

1. Ueber die Identität der chemischen Wirkungsart der einfachen galvanischen Kette und der *Volta*'ischen Säule,

eine Kritik der Schrift des Herrn Professors *N. W. Fischer*: „das Verhältniss der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität;“

von

C. H. Pfaff in Kiel.

Keine Behauptung in der Lehre von der galvanischen Elektricität schien fester begründet, als diejenige von der Identität der Wirkungsart der einfachen Kette und der *Volta*'ischen Säule in Hervorbringung der chemischen Erscheinungen und insbesondere der Zersetzungen, die durch dieselben bedingt sind. Die vollkommene Gleichheit der Umstände, die in beiden Reihen von Erscheinungen vorkommen; die wesentliche Gleichheit der Erfolge, deren Verschiedenheit, wo sie sich darbot, als eine blos gradative nachgewiesen werden konnte; und der in allen, sonst noch so divergirenden, Theorien des Galvanismus doch einstimmig angenommene Grundsatz, dass die Säule nichts Anderes sey, als ein bloses Vielfaches der einfachen Kette, womit auch nichts Anderes gegeben seyn konnte, als eine Verstärkung der davon abhängigen Wirkungen, denen aber auf jeden Fall die wesentlich gleiche Ursache von ganz gleicher Wirkungsart zum Grunde liegen musste: schienen keinen Zweifeln und Einwürfen mehr Raum zu geben. Alle Lehrbücher der Physiker und Chemiker zeigen auch in dieser Hauptsache die vollkommenste Uebereinstimmung, dass nämlich an der einfachen Kette, auf ganz gleiche Weise wie in der Säule, die Elektricität, und zunächst nur diese, an getrennten Orten, und in diesem Sinne, so wie

mit Rücksicht auf einen gewissen chemischen Gegensatz der Erscheinungen, für jede Parthei, die der Franklinianer wie die der Dualisten, polarisch wirkend die Zersetzungen bestimme; und dass, sey es nun durch elektrische Anziehung oder elektrische Abstossung, oder durch beide zugleich, nach einer unwandelbaren Ordnung und Reihenfolge, von den beiden Bestandtheilen, die aus jeder solchen Zersetzung als getrennte hervorgehen, der eine Bestandtheil, der eben desswegen den Namen des elektro-positiven erhielt, an dem *negativen*, der andere, eben desswegen als der elektro-negative bezeichnete, an dem *positiven* Pol auftrete und sich an demselben ansammele; und dass anderweitige chemische Erscheinungen, neue Bildungen und Zusammensetzungen, die etwa durch mitwirkende chemische Verwandtschaft herbeigeführt werden, als blose secundäre, zufällige und ausserwesentliche Erscheinungen zu betrachten seyen, die mit dem chemischen Processe der galvanischen Kette, als solchem, in keinem unmittelbaren Verhältnisse stehen.

Um so auffallender musste daher der Inhalt einer Schrift des Herrn Professors *N. W. Fischer* zu Breslau seyn, welche 1830 unter den Titel:

„*Das Verhältniss der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität in Versuchen dargestellt*",

erschien, durch welche, und zwar insbesondere durch die *dritte* Abhandlung: „*die chemische Verwandtschaft und die galvanische Elektricität in ihrem wechselseitigen Einflusse dargestellt*", diese scheinbar so wohl begründete Lehre nicht blos angegriffen wird, sondern, dem Anscheine nach, durch eine grosse Anzahl von Versuchen widerlegt zu seyn scheint. Es ist mir nicht bekannt, welche Aufnahme jene Schrift in der chemischen Welt gefunden; aber auffallend ist es immer, dass in den physikalischen und chemischen Zeitschriften, welche in Deutschland erscheinen, bis jetzt keine weitere Notiz davon genommen worden ist. Vielleicht liegt der Grund davon darin, dass man die Fortsetzung der Untersuchungen, welche der Verfasser am Ende der Einleitung zur dritten Abhandlung versprochen, erst abwarten wollte. Indess sind die Behauptungen,

welche der Verf. bereits aufgestellt hat, so kategorisch, und der Widerspruch gegen das bisher allgemein Zugegebene so offen und schroff, dass man in dieser Hinsicht die Untersuchung schon als abgeschlossen ansehen kann. Würde nur ein unbekannter Name eine so neue Lehre, wie sie in der angezeigten Schrift vorgetragen wird, vertreten: so möchte man allerdings versucht seyn, keine besondere Notiz davon zu nehmen, und die Zeit und Mühe, die man ihrer Prüfung und Widerlegung widmete, als einem bessern Geschäft entzogen, für schlecht angewandt erachten. Aber Herr *Fischer* hat sich durch manche verdienstvolle Untersuchungen einen rühmlichen Namen in der chemischen Welt erworben, er hat sein Talent als Beobachter und Experimentator legitimirt; und da hier ganz besonders von einer Widerlegung auf dem Wege des Experimentirens die Rede ist: so schien eine genaue Prüfung allerdings im Interesse der Wissenschaft und Wahrheit zu liegen, um in Folge derselben entweder schon längst Gewonnenes noch fester zu begründen, und durch den Schatten des Irrthums das Licht der Wahrheit noch mehr hervortreten zu machen, oder umgekehrt, einen tief gewurzelten und von keiner Seite geahndeten Irrthum aufzugeben, was in beiden Fällen ein Gewinn seyn wird.

Einen besondern Beruf, mich diesem Geschäfte zu unterziehn, fand ich darin, dass gerade ich die Lehre von der Identität der Wirkungart der einfachen Kette und der Säule in Hervorbringung der chemischen Erscheinungen am bestimmtesten vorgetragen, und die schon früher von Herrn *Fischer* gegen diese Lehre aufgestellten Einwürfe zu entkräften gesucht hatte*), meine damalige Polemik gegen Herrn *Fischer* demselben aber gerade eine Veranlassung gegeben hat, in seiner neuen Schrift meine versuchte Widerlegung als misslungen darzustellen, und die von mir gebrauchten Waffen gleichsam gegen mich selbst zu kehren.

Die wesentliche Abweichung der *Fischer*'schen Ansicht von der bisher allgemein geltenden betrifft eben so

*) Physikal. Wörterb. B. IV. Abth. 2. S. 664.

sehr die einfache Kette als die elektrische Säule, und lässt sich darauf zurückführen, dass nach *Fischer:*

I. In der sogenannten einfachen Kette, sowohl in derjenigen ohne Zwischenraum als mit Zwischenraum, sowohl in derjenigen aus zwei Erregern der ersten Klasse und einem der zweiten, als aus zweien der zweiten Klasse und einem der ersten, die elektrische Spannung und der davon abhängige elektrische Strom keinen wesentlichen Antheil an den in derselben vorkommenden Zersetzungen und namentlich den Metallreductionen habe, sondern dass diese durchaus nur das Resultat der gewöhnlichen Verwandtschaft, die hier ganz nach denselben Gesetzen, wie im gewöhnlichen chemischen Processe wirke, seyen.

II. Dass in der Säule zwar der elektrische Strom das eigentliche Agens sey, seine einzige, unmittelbare und nächste Wirkung aber in der Zersetzung des Wassers bestehe, und dass alle übrigen chemischen Veränderungen, und namentlich alle Zersetzungen, nur eine mittelbare Folge der elektrischen Thätigkeit, dagegen die unmittelbare der Verwandtschaftsthätigkeit des Wasserstoffs und Sauerstoffs seyen, und also abermals nur auf gewöhnlichem chemischen Wege zu Stande kommen.

III. Dass endlich in, dem Anscheine nach, einfachen galvanischen Ketten, die aber durch einen homogenen Metallbogen unterbrochen sind, deren Erscheinungen nach den hierbei stattfindenden Bedingungen sich nicht aus dem, von dem Verf. für die einfache Kette aufgestellten, Erklärungsprincip ableiten lassen, und als im Widerspruche mit demselben eben damit seine Grundlosigkeit überhaupt beweisen würden, nicht das Schema der einfachen Kette, sondern vielmehr das Schema der Säule gegeben sey, und ihre Erscheinungen daher aus dem für die Säule aufgestellten Erklärungsprincip abgeleitet werden müssen, womit sie dann auch vollkommen übereinstimmten.

Indem wir die Prüfung nach diesen drei Hauptabtheilungen vornehmen, wird uns nichts von demjenigen Inhalte der Schrift entgehen, was entweder neu ist als Ex-

periment, oder neu und abweichend von dem bisher Gültigen als Erklärung.

I. Von den chemischen Wirkungen der einfachen Kette hat *Fischer* vorzüglich die Metallreductionen ins Auge gefasst, und von diesen sucht er nun durch eine vollständige Induction zu erweisen, dass diese Reductionen, abgesehen jedoch von den durch einen homogenen Metallbogen unterbrochenen Ketten, jedesmal nur auf gewöhnliche chemische Weise durch dasjenige der beiden zur Kette geschlossenen Metalle, welches auch schon allein für sich durch blose Verwandtschaft die Reduction zu Stande gebracht hätte, bewirkt werden; *und dass diese Reductionen, wie wirksam auch an und für sich, nach ihrer elektrischen Spannung geschätzt, die Kette seyn möge, durchaus nicht erfolgen, wenn nicht zum positiven Metalle der Kette ein solches gewählt werde, was schon allein, und also durch blose chemische Verwandtschaft, die Reduction zu Stande bringe*: woraus dann von selbst folge, dass nicht die elektrische Spannung und der von derselben etwa abhängige elektrische Strom, die Ursache dieser Reductionen seyn könne. Damit nun aber dem positiven Metall in allen diesen Fällen, als einem durch gewöhnliche chemische Verwandtschaft wirkenden, seine Rolle gesichert sey, musste zugleich nachgewiesen werden, dass auch in allen diesen Fällen das von dem Verf. als eigentlich reducirendes angenommene Metall, vom ersten Augenblick an, *den ganzen Fortgang* der Reduction hindurch mit den oxydirten Theilchen des reducirt werdenden Metalls in unmittelbare Berührung komme, und von dieser gemeinschaftlichen Berührungsstelle aus fortdaurend der Reductionsprocess zunächst thätig sey. — Die Thatsachen mögen sprechen, wie weit dieser Bedingung Genüge geleistet sey.

Hier bieten sich zuerst die höchst merkwürdigen Erscheinungen der Entstehung und des Fortwachsens des sogenannten *Bleibaums* dar. Eben diese Erscheinungen, wie sie vorzüglich von *Grotthuss* durch sinnreiche Abänderung der Versuche und nachher von *Rose* durch Er-

gänzung derselben, als scheinbar unwiderlegliche Beweise, dass die Reduction des Bleies im Fortgange des Versuches nicht am Zink und nicht zunächst durch das Zink geschehe, dargelegt worden waren, hatte ich in meiner Abhandlung über den Galvanismus den früheren Einwürfen *Fischer's* entgegengesetzt. Der Hauptpunct, der hier zwischen *Fischer* und mir streitig geworden, ist die Beweisführung, dass, während der Bleibaum fortwächst, die Auflösung, welche das reducirende Zink umspühlt, nach kurzer Zeit von allen Bleitheilchen entblöst ist, aus *blosem essigsauren Zinke* besteht, und dass also, wenigstens von diesem Zeitpunct an, das Zink selbst nicht mehr auf gewöhnliche chemische Weise reduciren kann, da es mit dem Bleie selbst nicht mehr in Berührung kömmt, und folglich die Reduction, die dessenungeachtet immer noch fortgeht, nach einem andern Gesetze, durch andere Kräfte, kurz auf galvanische Weise zu Stande komme. Den Hauptversuch *Rose's*, auf welchen ich mich in dieser Hinsicht bezog, nach welchem ein Tropfen Glaubersalzauflösung in die Bleiauflösung gebracht, nicht eher eine Reaction, also die Bildung von schwefelsaurem Blei zeige, als am äussersten Ende des Bleibaums — sucht *Fischer* durch die Bemerkung zu beseitigen: es sey eine bestimmte Erfahrung, dass die concentrirte Auflösung eines Reagens in eine verdünnte Flüssigkeit gegossen, in welcher dasselbe einen Bestandtheil anzeigen soll, erst in einer bestimmten Tiefe, ja nicht selten erst, nachdem sie den Grund erreicht, die bestimmte Reaction ausübe, ein Verhalten, welches selbst bei den empfindlichsten Reagentien Statt finde, um wie vielmehr bei weniger empfindlichen, wie es die schwefelsauren Salze für die Bleiauflösungen sind. „Höchst wahrscheinlich," setzt *Fischer* hinzu, „würde der Erfolg ein entgegengesetzter gewesen, und die Reaction auf Blei auch in den oberen Schichten wahrgenommen worden seyn, wenn statt des Glaubersalzes Schwefelwasserstoff-Wasser angewandt worden wäre, da dieses Reagens bei dem geringern specifischen Gewichte zugleich viel empfindlicher auf Bleisalze einwirkt." Es ist zu verwundern, dass Herr

Fischer sich nicht die Mühe geben mochte, diesen einfachen Versuch anzustellen — durch das Resultat desselben würde er wenigstens stutzig geworden seyn, und abgeschreckt, zu mehr als einer abentheuerlichen Hypothese seine Zuflucht zu nehmen, um seine Erklärung aufrecht zu halten.

Ich habe diesen allerdings schon allein entscheidenden Versuch mit der grössten Sorgfalt und unter verschiedenen Abänderungen angestellt. Ich hing kleine Stangen von Zink in Auflösungen von essigsaurem Blei von verschiedenen Graden der Verdünnung, welche sich in Cylindern von verschiedener Höhe und Weite befanden; die Zinkstängelchen reichten theils eine bis zwei Linien, theils einen halben Zoll und ganzen Zoll in die Flüssigkeit hinunter. Ich prüfte nun die Auflösungen im Fortgange des Wachsthums des Bleibaums, indem ich durch vorsichtiges Eintauchen von Glasröhren, die dann oben mit dem Finger geschlossen wurden, die Auflösung in verschiedener Tiefe, (was vor dem Ansaugen mit einem Stechheber entschiedenen Vorzug hat, da in diesem Falle leicht durch die veranlasste Strömung aus einer grössern Tiefe, als bis zu welcher das Ende des Stechhebers reicht, die Auflösung angesogen werden kann) heraushob, und sowohl mit Schwefelwasserstoff-Wasser, als mit hydrothionsaurem Ammoniak prüfte. War der Cylinder von einer passenden Weite und die Auflösung nicht zu verdünnt (eine zwölfmalige Verdünnung gab die genauesten Resultate): so wuchs der Bleibaum in 4 bis 6 Stunden schon zu einer ansehnlichen Höhe abwärts, so dass dann die Flüssigkeit aus Schichten, die sich halbe Zolle tief unter den untersten Ende des Zinkes befanden, herausgehoben werden konnte, ohne den Bleibaum zu überschreiten. Die Auflösung verhielt sich dann ganz wie eine *von essigsaurem Zink*, auch *nicht die geringste Reaction auf Blei* fand Statt, die sogleich höchst auffallend wurde, wenn man dicht am untersten Ende des Bleibaums, oder gar unterhalb demselben, (so lange er nämlich noch im Wachsen begriffen war) die Flüssigkeit durch Hülfe der Glasröhre heraus-

nahm. Waren die Glascylinder sehr weit, und hing eine Zinkstange horizontal, der Länge nach, in einer ziemlich concentrirten Auflösung des Bleizuckers: so trat auch wohl der Fall ein, dass der Bleibaum nicht gehörig fortwachsen wollte, und dann fehlte allerdings jener entscheidende Erfolg. Bei Reduction des Bleis aus einer Auflösung von salpetersaurem Blei durch Zink konnte ich eben so wenig entscheidende Resultate erhalten; doch wächst in diesem Falle der Bleibaum nur langsam, und die salpetersaure Bleiauflösung setzt allmälig ein weisses Pulver ab. — Etwas Aehnliches, wie bei der Bildung des Bleibaums, dass nämlich nach kurzer Zeit die wirkliche Reduction *nicht mehr* am Zinke, sondern an dem bereits reducirten Metall und *zunächst* nur durch dieses geschieht, kann man bei der Reduction des Kupfers aus einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer durch eine Zinkstange beobachten. Hängt man diese in horizontaler Richtung, ihrer Länge nach, so in die Auflösung hinein, dass sie eben nur unter der Oberfläche sich befindet, so überzieht sie sich sehr schnell mit einer blumenkohlartigen Vegetation von Kupfer, und diese wächst noch eine Zeit lang fort, wenn die oberen Schichte, dicht um das Zink, und noch etwas unterhalb demselben, bereits wasserhell ist und keine Spur von aufgelöstem Kupferoxyde mehr zeigt.

Den zweiten Haupteinwurf, welchen ich gegen Herrn *Fischer's* neues Erklärungsprincip von dem Verhalten einer Kette, wo die reducirende Metall-Auflösung von dem positiven Metalle durch *Thierblase* geschieden ist, hergenommen hatte, glaubt derselbe durch das in neueren Zeiten durch so mannichfaltige Versuche aufgeklärte Verhalten der thierischen Häute, insbesondere der Blase, gegen Flüssigkeiten, die durch dieselben mit einander in Verbindnug stehen, vollkommen beseitigt zu haben. Wenn nämlich sein Erklärungsprincip haltbar seyn soll, so muss Herr *Fischer* durch unumstössliche Versuche beweisen können, dass die reducirt werdende Metallauflösung als solche fortdauernd durch die Blase hindurchdringe, auf diese Weise mit dem positiven Metalle, das sich in

der Flüssigkeit befindet, in welche die unten mit der Blase verschlossene Glasröhre eingetaucht ist, in Berührung komme, und das nun erst auf gewöhnliche chemische Weise an demselben die Reduction erfolge, welche sich dann nach demselben Schema, wie Herr *Fischer* zur Erklärung der Erscheinungen des Bleibaums zu ersinnen gezwungen ist, durch die an einander gränzenden Theilchen der Metall-Oxydauflösung bis zum negativen Metalle von einem Theilchen zum andern übertragen werde, indem das dem positiven Metalle näher liegende sich immer wieder auf Unkosten des entferntern oxydire, und so endlich am negativen Metalle zum Vorschein komme. Um eine solche Hypothese gegen den Ausfall früherer Versuche zu rechtfertigen, hatte Herr *Fischer* neue willkürliche Behauptungen ersinnen müssen, die aber durch neuere von mir angestellte Versuche, wie wir bald sehen werden, gänzlich über den Haufen geworfen werden. *Rose* hatte nämlich schon früher, zum Erweise, dass bei Anwendung von essigsaurem Blei in einer mit Blase unten verschlossenen Glasröhre, und bei Anwendung einer Kette von Platin und Zink, welches letztere in das äussere Gefäss eintauchte, die Reduction des Bleies, welche hier an Platindrahte Statt findet, nicht zunächst durch das Zink vermittelt werden könne, eine Auflösung von Glaubersalz in das äussere Gefäss gegossen, die seiner Meinung nach durch Niederschlagung des Bleis als *schwefelsaures Blei* das Uebergehen des essigsauren Bleies zum Zinke hätte hindern, auf jeden Fall theilweise anzeigen müssen. Dasselbe gilt noch in viel höherem Grade für den Versuch, wo sich, statt des essigsauren Bleies, salpetersaure Silberauflösung in der unten mit Blase verschlossenen Röhre, und in dem äussern Gefäss eine Kochsalzauflösung befand, und eine Zinkplatinkette angewandt wurde, wo die kleinste Spur von übergehendem salpetersauren Silber sich durch die Entstehung eines Niederschlages von Hornsilber hätte verrathen müssen. Herr *Fischer* wendet nun dagegen ein*), dass so wenig Hornsilber als schwefelsaures Blei ganz unauflöslich im Wasser seyen,

*) A. a. O. S. 72. 73.

und dass, da die Versuche bewiesen haben, dass auch die *kleinsten Spuren von Metall, die durch keines der gewöhnlichen Reagentien mehr angezeigt werden*, doch noch durch die galvanische Kette sichtbar ausgeschieden werden können, der Uebergang in so kleinen Quantitäten hinreichend sey, um den ganzen Process einzuleiten und fortdauernd zu unterhalten. Giebt man aber auf alle Erscheinungen, die bei dieser Art von Versuchen sich darbieten, genau Acht, so wird man sich sogleich überzeugen, dass jene schon an sich ganz willkürliche Voraussetzung völlig unhaltbar sey. Folgende Versuche werden diess hinlänglich beweisen.

Versuch.

Ich richtete zwei ganz gleiche, unten mit Blase wohl verschlossene, Röhren zu, welche mit einer Auflösung von *einem* Theile salpetersauren Silbers in 12 Theilen Wasser gefüllt und in ganz gleiche, Kochsalz-Auflösung enthaltende, Gefässe eingesenkt wurden. Bei dem einen Apparate wurde eine einfache Kette aus Platindraht und einem Cylinder von Zink angebracht, welcher erstere in die Auflösung des salpetersauren Silbers, letzterer in die Kochsalzauflösung hinlänglich tief eintauchten. Die Kette war bei dem grossen Zwischenraume zwischen dem Platindraht und dem Zinke zu schwach, um eine merkliche Wirkung zu zeigen. Es wurde daher in die Kochsalzauflösung Salzsäure gegossen, *und in demselben Augenblicke, gleichsam wie ein Blitz*, war auch der Anfang einer schönen Silbervegetation am Platindrahte sichtbar, die auffallend schnell in dem Verhältnisse zunahm, als die Salzsäure das Zink auflöste, so dass in einer kleinen Viertelstunde eine voluminöse Masse reducirten Silbers von dem Platindraht auf die Blase herabgefallen war. Der Versuch wurde auch so abgeändert, dass die Kette mit dem Platindraht in die Auflösung des salpetersauren Silbers eingehängt wurde, der Zinkcylinder aber erst in das leere äussere Gefäss herabhing, und nun schnell Salzsäure hinzugegossen wurde. In dem Augenblicke, wo die Salzsäure das Zink erreichte, und die Kette geschlossen wurde, *erschien auch die Silbervegetation* in den schönsten, sehr schnell zunehmenden Den-

dritten am Platindrahte. Wie lässt sich in diesem Vorgang auch *nur ein Zug* der *Ursachen*, die Herr *Fischer* zu Hülfe nehmen muss, erkennen, nämlich der Capillarität und des wechselseitigen Strebens der Flüssigkeiten nach gleichförmiger Vermischung, welche einen nur sehr allmäligen Uebergang der Theilchen des salpetersauren Silbers zur Folge haben würde, wenn er überall Statt fände. Aber er findet in der That auch nicht zum kleinsten Theilchen Statt, wenn keine Kettenwirkung eintritt. Jener Apparat *ohne Kette*, der zur Vergleichung mit demjenigen mit Kette aufgestellt war, zeigte ohngeachtet der Niveau der Auflösung des salpetersauren Silbers ziemlich höher war, als derjenige der Kochsalzauflösung im äussern Gefässe, dennoch kein schnelleres Sinken, als das durch die allmälige Ausdünstung bedingte, wie ein anderer vergleichender Versuch bewies, und in der Kochsalzauflösung hatte sich nun auch nach 14 Tagen *kein Atom* von Hornsilber niedergeschlagen. Gänzlich verschieden verhielt sich dagegen jene Röhre, in welcher sich die schöne Silbervegetation befand, die bis auf die Blase reichte; ohngeachtet schon nach der ersten halben Stunde kein Silber mehr reducirt wurde, so dauerte doch eine Art von Kettenwirkung fort, da Zink, Platin, Silber mit den Flüssigkeiten zur Kette geschlossen blieben, und die Folge davon war, dass die Flüssigkeit aus der mit Blase verschlossenen Röhre allmälig durch diese hindurchgetrieben wurde, auch ohngeachtet der Niveau in der Röhre schon tief unter dem Niveau der äussern Kochsalzauflösung stand. Nach drei Wochen, während welcher dieser Versuch fortgesetzt wurde, zeigte sich ungefähr noch der sechste Theil der ursprünglichen Flüssigkeit, die sich als eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Natron verhielt. An der äussern Fläche der Blase hatten sich nun dicke Schichten von Hornsilber angelegt. Man muss also annehmen, dass in diesem Falle, ganz verschieden von dem ohne Kette, ein Theil des salpetersauren Silbers mit dem Strome der reinen Salpetersäure, die durch die Blase hindurch getrieben wurde, zugleich hindurch ging, und sogleich in Berührung mit der Salzsäure in Hornsilber

verwandelt wurde, während das Natron des Kochsalzes in entgegengesetzter Richtung durch die Blase vordrang.

Ganz analoge Erscheinungen zeigte eine Auflösung von essigsaurem Blei, mit welcher die unten mit Blase verschlossene Glasröhre angefüllt wurde, und eine Silber-Zinkkette. Auch hier erfolgte beinah in demselben Augenblick, in welchem die in das äussere Gefäss gegossene Salzsäure mit der Zinkstange in Berührung kam und die Kette geschlossen wurde, eine schöne Bleivegetation am Ende des Silberdrahtes, die sehr schnell zunahm und die Blase erreichte; auch hier nahm die Flüssigkeit in der Röhre allmälig und fortdauernd ab, ohngeachtet der Niveau der Flüssigkeit in dem äussern Gefässe viel höher stand, und nach drei Wochen, während welcher der Versuch fortgesetzt worden war, enthielt die Röhre ohngefähr noch den sechsten Theil ihres ursprünglichen Inhalts.

Die angeführten Thatsachen sind so überzeugend, und lassen keine weitere Ausflucht mehr zu, dass es kaum der Mühe werth scheint, die übrigen Gründe, welche Herr *Fischer* zur Unterstützung seiner Erklärung aufstellt, einer weitern Prüfung zu unterwerfen. Doch bietet sich auch in den angeführten Versuchen ein merkwürdiger Umstand dar, der nach Herrn *Fischer* sich überall wiederholt, und den er als ein Hauptargument für die Richtigkeit seiner Erklärung ansieht. *Allgemein nämlich sollen nur diejenigen einfachen Ketten Metallauflösungen reduciren, deren positives Metall auch schon für sich allein die Reduction zu Stande gebracht hätte, und Ketten, die nicht unter diese Kategorie zu bringen sind, sich unwirksam verhalten, auch wenn, nach der Stellung der Metalle in der Spannungsreihe und nach der Wirkung auf die Magnetnadel geschätzt, ihr elektrischer Strom eine grosse Wirksamkeit haben müsste.* Wäre es die negative Elektricität und die etwa von ihr abhängige Zersetzung des Wassers, in welcher die nächste Ursache der Reduction zu suchen wäre: so könnte nach Herrn *Fischer's* Meinung in solchen Fällen die Reduction nicht ausbleiben. Als Belege führt Herr *Fischer* Ketten von Zink und Blei, ja von

Eisen und Blei mit Zwischenraum an, durch welche die Reduction einer essigsauren Bleiauflösung bewirkt werde; die durch eine elektrisch viel wirksamere Kette von Blei und Silber, oder Gold oder Platin, nicht zu Stande komme; eben so Ketten von Eisen und Silber, welche auf eine Kupferauflösung reducirend wirken, auf welche Ketten von Antimon oder Kupfer mit Gold oder Platin ganz unwirksam sind. Wäre dieses Gesetz auch ganz allgemein, so würde es doch nicht gegen die von uns vertheidigte Theorie der Metallreductionen sprechen, indem es vielmehr in dieser seine natürliche Erklärung findet, und gleichsam mit Nothwendigkeit daraus hervorgeht. Da nämlich die elektrische Spannungsreihe der Metalle mit der Folgereihe, in welcher sie sich auch auf chemischem Wege reduciren, im Ganzen durchaus parallell läuft: so tritt bei allen Ketten, in welchen das positive Metall nicht schon an und für sich im Stand ist, das in der Auflösung befindliche Metall (auf gewöhnlichem chemischen Wege) zu reduciren, eben weil es dann auch weniger elektropositiv ist, als letzteres, der Fall ein, dass in den Augenblicken, wo durch den wirksamen Strom der einfachen Kette eine Reduction und also ein Niederschlag des mehr positiven Metalls am negativen Metalldraht eben beginnt und gleichsam noch unmerklich ist, *sich eine neue Kette bildet, welche in entgegensetztem Sinne wirkt, und zwar stärker wirkt, als die ursprüngliche Kette, weil das reducirte Metall ein mehr positives* ist, wodurch der Effect sogleich wieder umgekehrt, und das reducirte Metall vielmehr wieder aufgelöst werden muss. Es kann also auf diese Weise nie zu einem endlichen wahrnehmbaren Producte von Reduction am negativen Drahte kommen, wie kräftig auch die ursprüngliche Kette wirken möge.

Findet dagegen die Reduction durch eine Kette Statt, deren positives Metall auch schon allein für sich reducirt haben würde, welches *also zugleich stärker positiv-elektrisch ist*, als das durch den eingeleiteten Process reducirt werdende Metall: so wird zwar die durch die wirklich er-

folgte Reduction neu gebildete Kette den frühern Effect schwächen, und die Reduction verlangsamen; es wird aber doch immer noch der elektrische Strom durch das Uebergewicht der ursprünglichen Kette, aber freilich nur mit dem Unterschiede der einander entgegenwirkenden Ströme beider Ketten, in der ersten Richtung fortdauern, und keine Umkehrung der Pole eintreten. So ist dann das von Herrn *Fischer* aufgestellte allgemeine Gesetz ein blosses Corollar aus der Theorie der einfachen Kette.

Indessen giebt es doch einzelne Fälle, die Ausnahmen von der allgemeinen Regel sind, und die sich nur dadurch unter die eben entwickelte allgemeine Theorie bringen lassen, dass man noch auf die galvanische Rolle, welche die Flüssigkeit spielt, mit Rücksicht nimmt, Ausnahmen, für welche dagegen das von *Fischer* aufgestellte Erklärungsprincip der Metallreductionen keinen Ausweg übrig lässt. Es giebt einfache Ketten, in welchen das positive Metall *für sich allein nicht reducirt haben* würde, aber in der Verbindung mit einem negativen Metalle wirklich reducirt.

Versuch.

Ich goss in eine, unten mit Blase verschlossene, Glasröhre eine neutrale salpetersaure Silberauflösung, und in ein grösseres Gefäss, in welches jene Röhre gehängt wurde, eine durch Salzsäure geschärfte Kochsalzauflösung, und verband einen Streifen des *reinsten englischen Graphits*, der in jene Röhre eintauchte, durch Silberdraht mit einer *Silberplatte*, beyde *vom reinsten Silber*, welche in die Kochsalzauflösung eingesenkt war. In kurzer Zeit begann am Graphit sich die *schönste Vegetation* von Silber in breiten Blättchen vom schönsten Silberglanz anzusetzen, die langsam fortwuchs, und nach einigen Tagen keinen weitern Fortgang zu haben schien, doch so, dass auch nach 8 Tagen (so weit geht meine Beobachtung, indem ich diess schreibe) noch kein völliger Stillstand eingetreten war. Der schwachen Wirkung dieser Kette ist es auch wohl zuzuschreiben, dass die Flüssigkeit aus der Röhre nicht auf dieselbe Weise, wie in den oben beschriebenen Versuchen, durch die Bla-

ne in das äussere Gefässe hindurchgetrieben wurde. Der Graphit für sich allein war mehrere Tage hindurch ohne alle Wirkung auf die Auflösung des salpetersauren Silbers.

Eine andere Kette aus Graphit und einer Silberplatte vom reinsten Silber wurde in dieselbe Auflösung von so viel möglich neutralem salzsauren Kupfer eingetaucht, und die beiden trockenen Erreger ausserhalb der Auflösung durch einen Silberdraht zur Kette geschlossen. Nach einigen Stunden war die Auflösung viel blässer von Farbe geworden, die Reduction des Kupfers war jedoch nicht am Graphit, sondern *am Silber* erfolgt, das an verschiedenen Stellen den deutlichsten Kupferüberzug angenommen hatte.

Auch von anderen Schriftstellern sind ähnliche Beobachtungen gemacht über Ketten, deren positives Metall für sich allein nicht im Stande war, eine Reduction zu bewirken, die jedoch zu Stande kam, als es mit einem negativen Mettalle, das für sich allein eben so wenig reducirend wirkte, zur Kette geschlossen wurde.

So beobachtete *Wetzlar*, dass ein *Eisenstäbchen*, welches das *weinsteinsaure Kupferoxydkali* selbst in der Siedhitze nicht zu reduciren vermag, diese Reduction augenblicklich bewirkt, wenn man dasselbe mit Silber zur Kette schliesst, wobei sich letzteres schnell überkupfert. Ein besonders merkwürdiger Versuch, der hierher gehört, ist von *Ohm* angestellt worden. Er füllte die untere Biegung einer V förmigen Röhre so genau wie möglich mit Asbest aus, und brachte in den einen Schenkel eine Auflösung von möglichst neutralem und reinem salpetersauren Zink, in den andern verdünnte Salpetersäure, und in jene einen Kupferdraht, in diese eine Zinkstange, die er mit einander zur Kette schloss. Die Folge davon war, dass sich das Kupfer reichlich mit Zink überzog, und der elektrische Strom in derselben Richtung unverändert mehrere Stunden fortdauerte, bis das Kupfer von allen Seiten ziemlich dick mit Zink überzogen war.

Welche Erklärung auch die Theorie des Galvanismus von diesen und noch mehreren ganz verwandten Reductionen geben mag, sie untergraben auf jeden Fall gänzlich

das Erklärungsprincip des Herrn *Fischer*, indem sie zeigen; dass durch *Combination zweier trockener Erreger* zur einfachen galvanischen Kette, von denen keiner für sich allein genommen die Reduction des aufgelösten Metalloxydes zu bewirken vermag, diese Reduction auf die entschiedenste Weise zu Stande kömmt.

Ausser den Erscheinungen der Metallreductionen kommen in den einfachen galvanischen Ketten noch andere Erscheinungen vor, die sich allein befriedigend aus der allgemein gültigen Theorie dieser Ketten ableiten lassen, und für welche Herr *Fischer*, um seine abweichende Ansicht nicht fallen lassen zu müssen, auf eine höchst willkürliche Weise Ursachen postulirt hat, die ganz in das Gebiet der längst aus der Physik verbannten *Qualitates occultae* gehören. Die auffallendste hierher gehörige Erscheinung ist die reichliche Entwickelung von Wasserstoffgas am Gold oder Platin im Augenblicke, wenn dasselbe unter Salzsäure mit positiven Metallen, insbesondere mit Zink berührt, und eine einfache galvanische Kette ohne Zwischenraum dadurch gebildet wird. Herr *Fischer* behauptet, dass die vom negativen Metall aufsteigende Luft eigentlich vom positivem Metalle, das sich auflöst, abstamme, und ihre Entwickelung an diesem blos durch den chemischen Process bedingt sey. Diese Luft soll aber zum Theile vom negativen Metall angezogen werden, und an diesem sich sodann entwickeln. Die Metalle sollen ein ganz besonderes Vermögen besitzen, die Luft anzuziehen, und an sich fortzupflanzen, und Herr *Fischer* führt sogar Versuche an, welche dieses wahrhaft wunderbare Vermögen recht anschaulich machen sollen. Ein solcher ist z. B. der S. 189 angeführte. Giesst man nämlich mit aller Vorsicht auf Salzsäure Weingeist mit Wasser und taucht ein Zinkstäbchen in die Säure, so findet zwar im ersten Augenblicke die Luftentwickelung nur an dem in die Säure eingetauchten Theile des Zinkstabes Statt, aber bald überzieht sich auch das im Weingeist befindliche Stück des Zinks mit Luftblasen, und ein Luftstrom erhebt sich von diesem aus. Hieraus sehe man also deutlich, dass die Fortpflanzung

der Luft sich auf die sich noch nicht auflösenden Theilchen des Zinks erstrecke. Ich habe diesen Versuch nur mit der kleinen Abänderung wiederholt, dass das Zinkstäbchen schief in die Flüssigkeit eingetaucht wurde, und die vom untern Theile des Zinkes sich erhebende Luft nicht unmittelbar am obern Theile hinstreichen konnte. In diesem Falle verging eine sehr lange Zeit, ehe an dem obern Theile des Zinkes sich Luftbläschen ansammelten, geschweige dass eine Luftentwickelung von demselben aus sichtbar geworden wäre. Herr *Fischer* führt S. 184 noch einen andern Versuch an, den er für besonders beweisend für dieses *Anziehungs*- und Fortpflanzungs - Vermögen der *Metalle* für Luft ansieht. In eine 6″ lange, am untern Ende verschlossene Glasröhre wurden einige Stückchen Zink gethan, und ungefähr 4″ vom Zink ein breites Platinblech so gestellt, dass die vom Zink aufsteigende Luft dasselbe berühren musste; dann wurde die Röhre mit verdünnter Salzsäure so weit gefüllt, dass auch das Platinblech ganz davon bedeckt war. Der Erfolg war vollkommen der erwartete; am Platinblech sammelten sich die aufsteigenden Luftbläschen immer mehr an, bis es damit ganz bedeckt war, worauf von diesem 4″ vom Zink entfernten Platinblech eben so die Luftentwickelung Statt fand, wie unten vom Zink; denselben Erfolg zeigten auch andere Metalle, die auf dieselbe Art angewandt wurden, namentlich auch Zinn und Blei. Hätte Herr *Fischer* seine Versuche weiter ausgedehnt, so würde er sich bald überzeugt haben, dass die Metalle keinen besondern Vorzug in dieser Hinsicht vor manchen anderen Körpern haben, namentlich vor mattgeschliffenem Glase, welches ich in derselben Form wie ein Platinblech in solche verdünnte Salzsäure eintauchte, und an welches sich, sowohl an den scharfen Rändern, als an der breiten Fläche, die Luft sogar noch reichlicher, als an das Platinblech ansetzte. — Wie himmelweit ist aber diese Erscheinung verschieden von derjenigen, welche das Schliessen der beiden Metalle zur Kette begleitet. Wenn sich vorher, als Folge bloser Adhäsion, die Luftbläs-

chen allmälig an das Platinblech angelegt hatten: so bedeckt sich fast in demselben Augenblick, in welchem die Verbindung durch einen metallischen Bogen mit dem auf dem Boden befindlichen Zinke geschieht, die ganze Oberfläche desselben mit Luftblasen, die eben so schnell in einem reichlichen Strome sich von demselben aus entwickeln. Eben so, wenn ein Platinblech oder eine Goldmünze senkrecht und parallell mit einem Zinkstäbchen und in einer Entfernung von einem halben bis ganzen Zoll in verdünnte Salzsäure eingetaucht wird, zeigt sich, so lange die beiden Metalle nicht durch einen metallischen Bogen zur Kette geschlossen werden, keine Spur von Luftblasen an dem Gold oder Platin, ohngeachtet auch in diesem Fall ihr Vermögen, die Luft anzuziehen und an sich fortzupflanzen, wirksam seyn sollte; in dem Augenblicke der Schliessung bedeckt sich dagegen die Oberfläche sogleich mit Luftblasen. Derselbe Erfolg findet Statt, wenn sich z. B. eine Goldmünze unterhalb dem Zink auf dem Boden befindet; so lange die Zinkstange dieselbe nicht berührt, erhebt sich immer von dieser ein reichlicher Luftstrom, und an der Goldmünze zeigt sich keine Spur von Luftblasen, die in einem reichlichen Strome sich von allen Puncten desselben erheben, im Augenblicke der Berührung durch das Zink. — Herr *Fischer* beruft sich noch, um die ganze Quelle der Luftentwicklung in diesen Versuchen dem positiven Metall ausschliesslich zu vindiciren, und allen Antheil der Schliessung zur Kette und eines etwa dadurch eingeleiteten elektrischen Stroms an den chemischen Producten zu beseitigen, auf die Thatsache*), dass bey Anwendung derselben Salzsäure nach längerer Zeit kein merklicher Unterschied in der Menge des aufgelösten Zinkes sey, ob das Zink allein, oder mit einem negativen Metalle zur Kette geschlossen, der Einwirkung derselben unterworfen werde, und dass die Menge der entwickelten Luft sich stets nur nach der Menge des aufgelösten Zinkes richte, und also auch nur von diesem herrüh-

*) Dessen Schrift S. 103.

ren könne. Dass das letztere sich so verhalten müsse, geht aus der Natur des elektrischen Processes selbst hervor, indem Wasserstoffgasentwicklung, Oxydation des Zink durch den freiwerdenden andern Bestandtheil des Wassers und Auflösung des Zinkoxydes, natürlich ganz gleichen Schritt halten. Was aber den erstern Umstand anlangt, so übertrifft wenigstens in den ersten Minuten die Menge des gebildeten und aufgelösten Zinkoxydes bei Anwendung der einfachen galvanischen Kette, bedeutend diejenige, wenn das Zink blos für sich allein der Einwirkung der Säure unterworfen wird; begreiflich wird aber dieser Process allmälig retardirt, so wie sich die Säure der Sättigung nähert, und ausserdem nimmt der Zuwachs an Auflösung des Zinkes, so weit er von der Kette abhängt, im Fortgang auch darum ab, weil die Kette durch die Oxydation des Zinks und die damit gegebene Abnahme seiner Positivität an Wirksamkeit selbst abnimmt, so dass in längerer Zeit der Unterschied zwischen beiden Processen immer mehr verschwinden muss.

Wenn auch die bisherige Prüfung vollkommen als hinreichend zur Beseitigung des neuen Erklärungsprincipes *Fischer's* erscheinen dürfte, so mag doch noch zum Ueberfluss ein letztes Argument angeführt werden, das, von Herrn *Fischer* unpartheyisch erwogen, ihn ohne Zweifel von dem kühnen Wagestück abgeschreckt hätte, sich mit allen Physikern und Chemikern in Widerstreit zu setzen. Es ist durch Hülfe des Multiplicators und der Magnetnadel erwiesen, dass viele einfache Ketten einen eben so wirksamen elektrischen Strom geben, als Säulen von mehreren Plattenpaaren, wenn in diesen der feuchte Leiter sich eben nicht durch sein Leitungsvermögen für Elektricität auszeichnet, und der elektrische Gegensatz der beiden Metalle kein sehr hoher ist. Wenn nun die chemischen Erscheinungen, welche solche Säulen doch immer noch darbieten, namentlich die Metallreductionen, die Wasserzersetzung u. s. w. mit Recht auch von Herrn *Fischer* diesem elektrischen Strome zugeschrieben werden, so dass dieser elektrische Strom als die nächste, einzige

und zureichende Ursache derselben anerkannt ist: wie kann man nach dem Principe der Caussalität einen Augenblick anstehen, jenem elektrischen Strome der einfachen Kette, der sich als solcher vollkommen identisch mit dem jener Säulen zeigt, auch hier dieselben Wirkungen zuzuschreiben, und also auch hier die Metallreductionen am negativen Metalle, die Entwickelung von Wasserstoffgas an demselben u. s. w., kurz die chemischen Erscheinungen der einfachen Kette aus dieser Quelle abzuleiten?

(Fortsetzung folgt.)

---

2. *An Thatsachen fortgeführte Nachweisung des Zusammenhangs, in welchem die mannigfaltigen Eigenthümlichkeiten galvanischer, insbesondere hydroëlektrischer Ketten untereinander stehen,*

von

G. S. Ohm.

(Fortsetzung der im vorigen Bande S. 385. ff. angefangenen Abhandlung.)

Veränderungsfähigkeit der hydroëlektrischen Kette und Bestimmungsweise der Natur solcher Veränderungen.

Um mit ruhigem Blick in das bunte Gewühl der in hydroëlektrischen Ketten einander unaufhörlich verdrängenden Erscheinungen eindringen, und hier in allen Lagen wieder das unbedingte Fortbestehen der bisher erörterten allgemeinen Gesetze der galvanischen Thätigkeit erkennen zu können, müssen wir uns vor Allem eine Scheidung der verschiedenen Momente von einander recht angelegen seyn lassen, weil sonst eine Verwickelung des Gegenstandes unvermeidlich ist, die wir, selbst bei dem besten Willen, zu entwirren nicht mehr im Stande seyn werden. Wie vielerlei Ursachen zu Störungen in der hydroëlektrischen Kette sich geltend machen, zeigt aber schon eine blos oberflächliche Betrachtung ihrer Eigenheiten. Die in einer geschlossenen Kette befindlichen Flüssigkeiten werden durch die Wirkung des galvanischen Stroms in ihre Bestandtheile zerlegt, und die so zerlegten Bestandtheile

bleiben entweder für sich bestehen, oder sie verbinden sich mit den angrenzenden Metallen zu neuen Körpern; diese neu gebildeten Körper erhalten sich entweder von da ab unverändert an der Stelle, wo sie entstanden sind, oder sie treten in die Flüssigkeit über, werden nun ihrerseits aufs Neue durch den Strom zerlegt, und geben so zur Wiederholung des schon beschriebenen Verlaufes Anlass. Man darf nicht einmal annehmen, dass nach einer solchen Wiederholung der Cyklus der Erscheinungen endlich abgeschlossen seyn werde; denn der Idee nach wird in einer galvanischen Kette den Molecularbewegungen nicht eher ein Ziel gesetzt, als bis sich alle ihre Theile unter einander zu einem gleichartigen Gemische vereinigt haben, wiewohl in der Wirklichkeit, durch die besondere Natur der Körper, einer so vollständigen Verschmelzung meistens gar bald unübersteigliche Hindernisse in den Weg gelegt werden. Dazu kommt noch, dass die Flüssigkeit in der Regel nicht erst eine Aufforderung von Seiten der geschlossenen Kette abwartet, um sich mit dem an ihr liegenden Metalle zu verbinden, sondern beide gehen schon vermöge einer, durch die blose Berührung zwischen ihnen geweckten, Anziehung in einander über, und erzeugen so neue Glieder der Kette, die an jenem Kreislaufe der Erscheinung ebenfalls Antheil nehmen. Nicht selten fallen auch Abtretungen der Kette, insbesondere von luftförmigen Erzeugnissen, an das sie umgebende Mittel vor, so wie umgekehrt die Kette fast immer Bestandtheile aus der äussern Luft in sich aufnimmt. Fügt man hierzu noch, dass alle diese Wechselwirkungen, sowohl der Art, als dem Masse nach, unzählig viele Stufen durchlaufen können: so wird man sich gestehen müssen, dass der Inhalt der galvanischen Kette, wie der der Welt, unendlich mannigfaltig ist.

Bei so vielen und verschiedenartigen Ursachen zu Veränderungen in der hydroëlektrischen Kette, wovon jede möglicherweise einen bald grössern, bald geringern Einfluss auf einzelne Spannungen oder Leitungswiderstände ausüben und in Folge dessen in obiger Gleichung verän-

derte Werthe von A und L nach sich ziehen kann, darf man sich über die Schwierigkeit nicht mehr wundern, womit die Nachweisung des Fortbestehens jener Gleichung durch allen diesen Wechsel hindurch verbunden ist; denn zur vollständigen Erreichung dieses Zwecks ist, strenge genommen, die Kenntniss jedes einzelnen der aufgeführten Momente durch alle seine Abstufungen und Uebergänge hindurch erforderlich, in einem Umfange, von dem wir bis jetzt noch kaum nur eine Ahnung haben. Glücklicherweise sind jedoch nicht alle jene Einflüsse, wenn man das heutige Bedürfniss der Wissenschaft im Auge behält, von gleicher Wichtigkeit. Einige von ihnen kann man für's Erste desshalb noch ganz ausser Acht lassen, weil sie nur in einer entferntern Beziehung zum Wesen der galvanischen Kette stehen — andere, weil sie nur selten angetroffen werden — und wieder andere, weil ihr Antheil an der Kettenwirkung nur sehr unerheblich ist. Je zusammengesetzter aber der zu untersuchende Gegenstand ist, desto mehr hat man sich die abgesonderte Betrachtung seiner einzelnen Theile zur Pflicht zu machen; darum habe ich, so viel in meinen Kräften stand, stets dahin gestrebt, von meinen Versuchen alle diejenigen Verwickelungen abzuhalten, welche die Enträthselung des galvanischen Grundactes blos erschweren, aber nicht befördern können. Dahin gehören alle solche Abänderungen der Kette, die unabhängig von der Kettenwirkung sind, und sich leicht daran erkennen lassen, dass sie schon in der offnen Kette vor sich gehen. Um diese zu vermeiden, hat man in die Versuche nur solche Metalle und Flüssigkeiten aufzunehmen, die keine chemische Einwirknug auf einander ausüben, oder, wenn diess nicht wohl thunlich ist, sich vorläufig darüber zu belehren, wie lange in der offenen Kette die verschiedenen Körper auf einander einwirken können, ohne dass daraus beim nachherigen Schliessen der Kette eine merkliche Abweichung von der ursprünglichen Wirkung sichtbar wird. Im letztern Falle hat man dann bei allen späteren Versuchen darauf zu halten, dass wenigstens nach Ablauf der gefundenen Zeit die Flüssigkeit erneuert und das angegriffene

Metall gereinigt werde; ja man thut wohl, diese, im zweiten Falle vorgeschriebene, vorläufige Untersuchung auch im ersten Falle nicht zu unterlassen, weil oft durch sie erst schwache Angriffe kenntlich gemacht werden, die ausserdem verborgen blieben. Obgleich man nach Ausscheidung dieser, gewissermassen ausserhalb der galvanischen Kette liegenden, Anlässe zu Störungen sicher seyn kann, dass in die Beobachtungen nur solche Wirkungen aufgenommen werden, die der geschlossenen Kette eigenthümlich angehören: so fordert doch die kunstgerechte Behandlung des Gegenstandes noch eine weiter fortgesetzte Zergliederung der Erscheinung, die näher besprochen zu werden verdient.

Das vorzüglichste Bestreben des galvanischen Stromes in der hydroëlektrischen Kette geht zunächst darauf aus, die chemische Affinität zwischen den Bestandtheilen der Flüssigkeit zu überwinden, und ein polares Auseinandertreten derselben zu Stande zu bringen; auf diesen *primären Act* der Kette, in welchem sich ein Kampf zwischen der bestehenden chemischen Anziehung und der in ihre Rechte sich eindrängenden elektrischen Thätigkeit ankündigt, werden wir daher unser Hauptaugenmerk zu richten haben; ihn müssen wir so viel wie möglich von allen später noch hinzutretenden Veränderungen zu entblösen suchen. Wenn der im primären Acte begonnene Kampf nicht durch den Hinzutritt von neuen, aus den veränderten Raumverhältnissen hervorgehenden, Molecularkräften unterstützt und so theilweise durch gänzliche Besiegung einzelner Streitmassen beendigt wird: so werden bei einer plötzlich erfolgenden Unterbrechung des galvanischen Stromes die chemischen Kräfte wieder in ihr altes Recht treten, und allmälig die Flüssigkeit wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück versetzen. Diesen letztern Charakter kann man den Versuchen dadurch mittheilen, dass man die vorige Bedingung auch noch für die geschlossene Kette gelten lässt, d. h. sie ohne Erneuerung der Flüssigkeit und Reinigung der Metalle nur so lange fortsetzt, als man sich zuvor versichert hat, das die

Kette, selbst wenn sie während dieser ganzen Zeit geschlossen bleibt, durch ein nachheriges Oeffnen, mit oder ohne Bewegung der Flüssigkeit, fühlbar ganz wieder in ihre ursprüngliche Wirksamkeit zurück versetzt werden kann. Umgekehrt giebt die Beobachtung dieser Vorsichtsmassregel zu verstehen, dass während der Versuche der primäre Act entweder noch in seiner ganzen Reinheit sich erhalten hat, oder wenigstens, dass die etwa hinzugetretenen secundären Veränderungen ihr Bestehen nur der ununterbrochenen Einwirkung des Stromes verdanken, so dass noch stets eine Art von Gleichgewicht zwischen dem angreifenden Strom und den sich vertheidigenden chemischen Kräften Statt findet. Zwar ist es möglich, durch Anwendung der geeigneten Mittel den primären Act in seiner vollständigen Reinheit zu beobachten, indess beabsichtige ich zunächst eine so weite Verfolgung des Gegenstandes, die meinem gegenwärtigen Zwecke fremd ist, noch nicht, und werde daher im Folgenden unter dem Namen des primären Actes alle diejenigen Wirkungen des Stromes zusammenfassen, wodurch die Kette nicht abgehalten werden kann, durch Ruhe ihre anfängliche Kraft wieder zu erlangen. Uebrigens ist leicht vorher zu sehen, dass durch die Kenntniss dieses Actes zugleich das ganze Wesen veränderlicher Ketten aufgeschlossen werden wird; denn gerade nur in der polaren Vertheilung der Flüssigkeit durch den galvanischen Zug der geschlossenen Kette, und in der von selbst durch chemischen Gegenzug erfolgenden Wiedervereinigung der geschiedenen Bestandtheile während des Offenseyns der Kette, kann der Schlüssel zu den geheimnissvollen Erscheinungen jener Ketten liegen, weil offenbar jede *bleibende* secundäre Verbindung der gesonderten Bestandtheile mit den Metallen nichts weiter thut, als dass sie in die Kette neue Theile einführt, wodurch diese Kette zwar eine materielle Veränderung erleidet, übrigens aber von da ab nothwendig immer wieder den zuvor erkannten Gesetzen unterworfen bleibt. In dem angeführten Umstande liegt auch der Grund, warum in diesem primären Acte schon der ganze, ausnehmend gro-

se Reichthum an Erscheinungen enthalten ist, den die hydroëlektrische Kette aufzuweisen hat, und zu dessen erschöpfender Beleuchtung so vielerlei Mittel in Bewegung gesetzt worden sind. Bald nahm man zu einer neuen, aus dem chemischen Processe herstammenden, galvanischen Erregungsweise von ziemlich dunkler Herkunft seine Zuflucht, bald unter der Benennung der unipolaren Leitung, zu einem ungleichen Verhalten der Körper zu den beiden entgegengesetzten Elektricitäten; bald erschuf man sich einen Widerstand von ganz besonderer Art, der bei dem Uebergange von einem Leiter in den andern eintreten sollte, bald eine, von dem Licht entlehnte, Reflexion der Elektricität an der Gränze heterogener Körper, bald eine schwer zu fassende, an das Bild des Siebes geknüpfte und kaum näher zu bestimmende, Fortleitungsweise, vermöge welcher die Elektricität um so geschickter werden soll, manche Körper zu durchziehn, je mehr solcher Durchzüge sie bereits hinter sich liegen hat. Eine aufmerksame, durch vielfache Abänderung der Versuche geschärfte Prüfung der verschiedenen Thatsachen, aus denen jene Vorstellungsweisen ihren Ursprung genommen haben, liess den Gedanken in mir Kraft gewinnen, dass zuletzt wohl alle diese Erklärungsmittel, wovon jedes für sich von dem Einen in Schutz genommen und von dem Andern verworfen worden ist, nichts Anderes seyn dürften, als subjective Anschauungsformen ohne objective Gültigkeit. Wiewohl ich nun für diese meine besondere Ansicht manchen, von der äussern Natur erhaltenen, Wink aufweisen konnte: so musste ich mir doch bekennen, dass man nicht eher hoffen darf, in diese Sache Uebereinstimmung zu bringen, bis man sich die Mittel verschafft haben wird, den wahren Hergang in der hydroëlektrischen Kette Schritt vor Schritt auf eine gegen jeden Sprung der Phantasie geschützte Weise unmittelbar aus den Erscheinungen abzuleiten, und somit zugleich auch die Unstatthaftigkeit aller übrigen Meinungen in volles Licht zu setzen; denn eine blos theilweise Unterstützung der einen Meinung durch Thatsachen kann hier nicht zum Ziele führen, weil ja auch

jede andere Meinung eine solche theilweise Unterstützung für sich aufzuweisen hat. Die Bedingungen, welche bei der Uebernahme dieses mühseeligen Geschäftes vorhanden seyn müssen, wenn es mit einiger Wahrscheinlichkeit auf guten Erfolg geführt werden soll, geben ihre Gegenwart mit lauter Stimme zu verstehen, seitdem die allgemeinen galvanischen Gesetze an unveränderlichen Ketten enträthselt und durch unzweideutige Versuche gegen jeden Vorwurf sicher gestellt worden sind; es dürfte daher nicht mehr ausser der Zeit seyn, eine streng motivirte Beantwortung folgender Frage zu unternehmen: *Sind in der hydroëlektrischen Kette durch allen Wechsel der Erscheinungen hindurch fort und fort nichts weiter als gewöhnliche Spannungen und Leitungswiderstände thätig, die ununterbrochen nach den an unveränderlichen Ketten aufgefundenen Gesetzen wirken; oder ist man gezwungen, in die hydroëlektrisehe Kette ausser jenen noch andere galvanische Bedingungen aufzunehmen, die dann natürlich ihren eignen Gesetzen unterworfen werden müssten?* Da die Erledigung des einen Theiles dieser Frage zugleich auch die Erledigung der ganzen Frage nach sich zieht, so werden wir uns vorzugsweise nur mit ihrem ersten Theile befassen, weil dessen Inhalt am bestimmtesten bezeichnet ist und daher eine leichtere Behandlung zu gestatten verspricht.

Das an unveränderlichen Ketten erkannte Gesetz, hinsichtlich dessen man sich überzeugen will, ob es auch in der hydroëlektrischen Kette noch eine ununterbrochene Anwendung finde oder nicht, zeichnet selbst den Gang vor, den die Untersuchung zu diesem Ende einzuhalten hat, wie nachstehende Betrachtungen zu erkennen geben. — Denkt man sich eine der Prüfung unterworfene einfache hydroëlektrische Kette noch ungeschlossen und bezeichnet ihre Spanung in diesem Zustande durch 1, was nichts Anderes sagen will, als dass man diese Grösse zur Einheit der Spannungen nimmt; bezeichnet man ferner ihren Leitungswiderstand durch L: so wird den schon oben begründeten Gesetzen gemäss die Grösse ihres Stroms im ersten Momente der Schliesung durch $\frac{1}{L}$ ausgedrückt, und umgekehrt

giebt die Grösse dieses Stromes, wenn man sie durch Messung findet, den Quotienten $\frac{1}{L}$ zu erkennen, so dass man, mittelst des erhaltenen Masses für den Strom im ersten Momente der Wirkung, die Grösse L angeben kann; man findet nämlich L gleich dem Quotienten aus 1, dividirt durch das gefundene Mass des Stromes. Ist nun die zur Untersuchung gewählte Kette in der That eine veränderliche, so nimmt ihre Kraft vom Augenblicke des Schliessens an allmälig ab; man findet nämlich für ihre Stromesgrösse, wenn man diese misst, immer kleinere Werthe, woraus sogleich hervorgeht, dass, wenn S die Stromesgrösse in irgend einer dieser späteren Perioden bezeichnet, man keineswegs *setzen* könne

$$S = \frac{1}{L},$$

weil $\frac{1}{L}$ die Grösse des Stromes nur für den ersten Augenblick des Schliessens hergiebt und eben desswegen den, einer spätern Zeit angehörigen, Strom S nicht mehr vorstellen kann. Geht man indess von der Voraussetzung aus, dass die Grösse des Stroms in einer hydroëlektrischen Kette zu jeder Zeit doch immer nur von Spannungen und Leitungswiderständen abhängig sey, auf dieselbe Weise wie bereits an unveränderlichen Ketten erkannt worden ist: so ist man gezwungen, die Veranlassung zu den successiven Aenderungen in der Stromesstärke in nichts Anderm, als in entsprechenden Aenderungen der Spannung und des Leitungswiderstands aufzusuchen; man wird daher durch die geschehene Voraussetzung berechtigt, unter allen Umständen

$$S = \frac{1-x}{L+z}$$

zu setzen, wenn man sich nur unter x die im Augenblicke der Beobachtung eingetretene Verminderung der Spannung und unter z eine etwanige Vermehrung des Leitungswiderstandes vorstellt, wobei x und z auch negative Werthe annehmen können und dann zu erkennen geben, dass die Spannung eine Vermehrung, der Leitungswiderstand eine Verminderung erfahren hat. — Denkt man sich nun die vorige Kette wieder in ihren ursprünglichen Zustand versetzt, so dass ihre Spannung wieder 1, ihr Leitungswiderstand

wieder L wird, nimmt aber jetzt, ohne die Spannung zu ändern, eine Aenderung in dem Leitungswiderstande vor, welchen abgeänderten Leitungswiderstand wir durch L' bezeichnen wollen: so wird die Grösse des Stroms im ersten Momente des Schliessens dieser neuen Kette durch $\frac{1}{L'}$ ausgedrückt, so dass man auch umgekehrt aus dem unmittelbar genommenen Masse dieser Stromesgrösse, wie zuvor, den Werth von L' herleiten kann. Lässt man auch jetzt wieder die ursprüngliche Kraft in der Kette sich abändern, und bezeichnet man durch S' die Grösse des Stromes dieser neuen Kette in dem Augenblicke, wo in der Flüssigkeit genau dieselben Veränderungen eingetreten sind, bei denen in der vorigen Kette die Stromesgrösse S war: so wird unter der Voraussetzung, dass überall blos Spannungen und Leitungswiderstände thätig sind, seyn müssen

$$S' = \frac{1-x}{L'+z}$$

so dass, wenn man sich den Werth von S durch Messung verschafft hat, in dieser Gleichung, wie in der vorigen, immer nur die beiden Unbekannten x und z vorkommen. — Auf ähnliche Weise lässt sich für einen nochmals abgeänderten Leitungswiderstand L'' und die zugehörige Stromesgrösse S'', die an der Kette in dem Augenblicke beobachtet wird, wo in der Flüssigkeit genau dieselben Veränderungen eingetreten sind, bei welchen in der ersten Kette die Stromesgrösse S hervortrat, unter der geschehenen Vorausetzung die Gleichung

$$S'' = \frac{1-x}{L''+z}$$

aufstellen, in welcher wieder nur die beiden alten Unbekannten x und z erscheinen. So fortfahrend kann man sich so viele, von einander verschiedene, Gleichungen der Art verschaffen, als man nur will. Aus je zweien derselben lassen sich die beiden unbekannten Grössen x und z nach folgendem, aus den beiden ersten Gleichungen abgeleiteten, Schema finden:

$$z = \frac{LS - L'S'}{S' - S} \text{ und } 1 - x = \frac{L - L'}{S' - S.} SS';$$

man erhält demnach für x und z so viele einzelne Werthe,

als sich jene Gleichungen paarweise auf verschiedene Arten zusammenstellen lassen. Weichen nun diese einzelnen, für eine und dieselbe Grösse erhaltenen Werthe um mehr von einander ab, als in Folge des vorher zu bestimmenden möglichen Beobachtungsfehlers gestattet werden darf: so ist diess ein sicheres Zeichen, dass die gemachte Voraussetzung unzulässig ist, und mithin in der hydroëlektrischen Kette noch andere Gesetze, sonach auch andere galvanische Bedingungen, als in den unveränderlichen Ketten angenommen werden müssen; stimmen hingegen alle jene für eine und dieselbe Grösse erhaltenen Werthe unter einander möglichst überein: so spricht dieser Umstand sehr zu Gunsten der gemachten Voraussetzung, dass nämlich in der hydroëlektrischen Kette in der That blos Spannungen und Leitungswiderstände durch alle ihre verschiedenen Zustände hindurch auf gewöhnliche Weise thätig sind; ja man wird diese Uebereinstimmung für einen vollständigen Beweis der gemachten Voraussetzung anzusehen berechtigt seyn, wenn man sie unter den verschiedenartigsten Umständen immer wieder aufzufinden im Stand ist, weil man nicht wohl einräumen darf, dass Wirkungen derselben Art, wenn sie einerlei Gesetz befolgen, doch von verschiedenen Ursachen herrühren können. Will man indessen völlig sicher gehen, so wird man das Daseyn der erschlossenen Abänderungen zur unmittelbaren Anschauung in der Wirklichkeit zu bringen suchen müssen.

Da Versuche dieser Art, wenn sie nicht vom Ziel abführen sollen, ganz ungewöhnliche Vorsichtsmassregeln zur unerlässlichen Bedingung machen: so sehe ich mich bewogen, das dabei von mir eingehaltene Verfahren zur öffentlichen Kenntniss zu bringen, um so mehr, weil ich bis jetzt vergeblich ein zu demselben Zwecke taugliches, von jenem verschiedenes Verfahren aufzufinden mich abgemüht habe.—Ich zerschneide einen dünnen Metalldraht von grosser Länge in mehrere, unter sich völlig gleich lange Stücke, und habe mir zuvor mehrere messingene, kurze und sehr dicke, cylindrische Füsse, deren Widerstand in der Kette ganz und gar unmerklich ist, so zugerichtet, dass ich in

ihren obern Rand die Enden von einem oder mehreren der gleich langen Stücke stets auf eine und dieselbe Weise durch Schrauben fest einklemmen kann. Will ich nun mit einem oder mehreren dieser Stücke die Kette schliessen: so klemme ich die Enden von ihm oder ihnen in zwei solche Füsse ein, und stelle dann diese Füsse in zwei mit Quecksilber angefüllte Schalen, welche die Enden der offenen Kette bilden. Die hier beschriebene Anordnung musste ich desswegen wählen, um sicher seyn zu können, dass alle in die Kette eingeführten Drähte in einem und demselben Augenblicke gleichmässig an der entstehenden Wirkung Antheil nehmen; auch muss man dafür Sorge tragen, dass nirgends eine unmittelbare Ueberleitung von einem dieser Stücke zum andern eintreten kann. Nachdem diese Vorkehrungen getroffen sind, gehe ich darauf aus, die Werthe L, L', L'' u. s. w. zu bestimmen, welche der zur Untersuchung gewählten Kette zukommen, je nachdem sie entweder durch eines, oder durch zwei, oder durch drei, u. s. w. der unter sich gleich langen Stücke geschlossen wird, und zwar unter solchen Umständen, dass die volle, im ersten Momente des Schliessens entstehende, Wirkung beobachtet wird. Zu dem Ende stelle ich meine Versuche an dem Apparate, dessen specielle Einrichtung, an welche sich nachstehende Beschreibung anknüpft, aus diesen Jahrbüchern*) entnommen werden kann, in folgender Weise an. Die obere Scheibe der Drehwage wird in einer Richtung, die derjenigen, womit die Magnetnadel beim nachherigen Schliessen der Kette ihre Abweichung beginnt, entgegen läuft, um so viele Theile fortbewegt, dass die Nadel, welche durch ein zur Seite angebrachtes Hinderniss, der Drehung ungeachtet, in ihrer alten Lage unverrückt liegen bleibt, im Augenblicke des Schliessens das angebrachte Hinderniss ein wenig und nur auf kurze Zeit verlässt. In dem Mass als die Ablenkung der Nadel geringer wird, setzt man die Drehung der Scheibe in immer kleineren Absätzen, zuletzt nur Theil um Theil, weiter fort, so lange, bis am

*) N. R. XIV. S. 110. und XVI. S. 144.

Ende gar keine Abweichung der Nadel im Augenblicke des Schliessens mehr erfolgt. Ist man durch eine Reihe von blos augenblicklichen Schliessungen bis auf diesen Punct gekommen: so zeichnet man die Anzahl von Theilen, um welche die Scheibe der Drehwage vom Anfange bis ans Ende fortgeführt werden musste, auf; die erhaltene Zahl giebt nämlich die Stärke des Stroms im ersten Augenblicke der Schliessung zu erkennen. Dividirt man die gefundene Zahl in 1, so erhält man, wie kurz vorher gezeigt worden ist, denjenigen der Werthe L, L', L'' u. s. f., welcher sich auf den Leiter bezieht, mit welchem der Versuch angestellt worden ist.

Man hat bei diesen Versuchen, zur Erreichung grösserer Genauigkeit, auf mehrere Umstände ein besonderes Augenmerk zu richten. Erstlich muss man sich dabei einer ziemlich schweren Magnetnadel bedienen, damit die durch den Lahn bewirkte Gegendrehung nicht Kraft genug erlangt, den Lahn selbst, während die Nadel an dem Hinderniss anliegt, aus seiner verticalen Lage merklich abzulenken, wodurch die Beobachtung unsicher gemacht würde; man hat indessen nicht zu fürchten, dass der Apparat dadurch an seiner Empfindlichkeit verlieren werde, denn leichte Nadeln haben in dieser Hinsicht, unter übrigens gleichen Umständen, durchaus keinen Vorzug vor den schwereren, was ich hier ausdrücklich anzuführen nicht unterlassen darf, da aus vielen Beschreibungen von Multiplicatoren die gegentheilige Behauptung hervorzugehen scheint. Zweitens müssen alle Schliessungen nur so kurz wie möglich seyn und in längeren Pausen auf einander folgen, weil während der Schliesung die der hydroëlektrischen Kette eigenthümlichen Veränderungen vor sich gehen, die dann auf das Resultat der folgenden Schliessung einen nachtheiligen Einfluss ausüben, wenn man nicht jene Veränderungen durch ein schnelles Wiedereröffnen der Kette zu vermindern, und durch ein längeres Offenhalten wieder völlig aufzuheben Bedacht nimmt; es ist daher zweckmässig, den einen Fuss des schliessenden Leiters fortwährend im Quecksilber stehen zu lassen, und den andern Fuss so beweglich zu ma-

chen, dass er durch einen leichten Druck in sein Quecksilber eingetaucht werden kann, und beim Nachlassen des Druckes von selber wieder in die Höhe steigt und das Quecksilber verlässt. Endlich macht die grössere Sicherheit der Resultate es wünschenswerth, dass nach jeder auf die angezeigte Weise durchgeführten Behandlung die Metallplatten gereinigt und die Flüssigkeit durch neue, mit der anfänglichen von völlig gleicher Beschaffenheit, ersetzt, hierauf die obere Scheibe der Drehwage sogleich um die ganze so eben gefundene Anzahl von Theilen fortgeführt, und dann die Kette durch denselben Leiter, wie zuvor, geschlossen werde; weicht jetzt die Nadel vielleicht doch noch, wenn auch um noch so wenig, ab: so ist das vorige Verfahren aufs Neue weiter fortzusetzen, bis die letzte Prüfung gegen die Richtigkeit des Resultates nichts mehr einzuwenden hat.

Ist man auf diese Weise zur Kenntniss der Werthe L, L', L'' u. s. f. gelangt: so geht man nun zur Bestimmung der zugehörigen, auf einen beliebigen, aber unveränderlichen, Zustand der hydroëlektrischen Kette sich beziehenden Werthe von S, S', S'' u. s. f. über. Diese Bestimmung kann ganz in der vorigen Weise geschehen. Man schliesst z. B. die Kette mit einer einfachen Drahtlänge und wartet, bis ihre Kraft beträchtlich gesunken ist, und längere Zeit hindurch unverändert sich erhält, zeichnet dann die Anzahl von Theilen auf, um welche die Scheibe der Drehwage fortbewegt werden musste, um die abgewichene Nadel wieder in ihre natürliche Lage des Gleichgewichtes zurück zu führen; diese Zahl giebt zuvörderst den beliebig gewählten Werth von S an. Nachdem diese erste Zahl gefunden ist, dreht man die Scheibe noch weiter fort und hält dabei die Nadel durch ein angebrachtes Hinderniss in ihrer ursprünglichen Lage zurück; hierauf schliest man die Kette, ohne die vorige Schliessung aufzuheben, noch durch eine einfache, zweifache, dreifache, u. s. f. Drahtlänge, und wiederholt das zur Bestimmung der Werthe L, L', L'' u. s. f. eingehaltene Verfahren so lange, bis die Nadel im Augenblicke der Schliesung nicht mehr zur

Seite abweicht, nachdem sie bei einer nur um einen Theil geringern Drehung noch eben abgewichen war. Ist man an diese Stelle gelangt, so zeichnet man die gesammte Drehung der Scheibe auf, und erhält dann Zahlen für die entsprechenden Werthe von S', S'', S''' u. s. f. Hier aber, wo ein unvermeidliches schwaches Fortsinken der Kraft den Werth S allmälig kleiner werden lässt, ist eine Wiederholung des Versuches mit gereinigten Metallen und frischer Flüssigkeit durchaus nicht zu vernachlässigen; ja man muss sich eine mehrfache Wiederholung dieses Geschäftes ruhig gefallen lassen, wenn man alles erfahren will, was auf diesem Wege sich leisten lässt. Uebrigens ist wohl zu merken, dass das hier beschriebene Verfahren zur Erforschung sowohl des primären Actes der Kette, als ihrer secundären Wirkungen dienen kann.

Solche Versuche sind freilich, wie schon ihre Beschreibung deutlich genug anzeigt, äusserst mühsam; aber die unbeschreibliche Geduld, welche sie zur unerlässlichen Bedingung machen, wird gar bald durch die klare und bestimmte Anschauung von der hydroëlektrischen Kette, zu der sie führen, hinreichend belohnt. Man wird durch Versuche dieser Art gleichsam mitten in den galvanischen Verkehr hinein geschoben, und dadurch in den Stand gesetzt, jeden einzelnen Faden des hydroëlektrischen Gewebes nach Belieben bald anzuziehn, bald wieder loszulassen, so lange, bis man zuletzt die Verschlingung aller Theile zu dem Ganzen leicht und sicher verfolgen kann. Ich habe mich lange nach Mitteln umgesehn, wodurch derselbe Zweck auf eine einfachere Weise und doch mit befriedigender Genauigkeit sich erreichen liesse, allein bis auf den heutigen Tag vergeblich; ja man fühlt sich nach fruchtlosen Sinnen zu der Behauptung hingetrieben, dass obiges Verfahren, der Natur der Sache nach, durch kein wesentlich davon verschiedenes zu ersetzen sey, hauptsächlich desswegen, weil jede Beobachtungsmethode, wobei eine messbare, wenn auch noch so kurze, Zeitlänge über die Beobachtung sich hinzieht, hier durchaus nicht gestattet werden darf, indem

stets, schon nach Ablauf einer einzigen Secunde, von den eigentlich zu erzielenden beträchtlich abweichende Resultate erhalten werden. Zwar könnte man sich eine, verhältnissmässig aber doch nur geringe, Abkürzung der Arbeit dadurch verschaffen, dass man nur zwei von den Werthen L, L', L'' u. s. f. durch unmittelbare Beobachtung aufsucht und daraus die übrigen durch blose Rechnung findet, was mit Hülfe der Stromesgleichung, wie die *Fechner*'schen Versuche dargethan haben, mit Sicherheit geschehen kann; allein abgesehen davon, dass eine mehrfache Bestimmung eines und desselben Werthes diesen um so sicherer giebt, so erlangt man durch das Aufsuchen aller jener Werthe, auf dem Wege des Experiments, auch noch den Vortheil, dass man mittelst derselben die Gültigkeit der Stromesgleichung, in Bezug auf den ersten Moment der Wirkung, in einer von der *Fechner*'schen Methode sehr verschiedenen Weise, die in vielen Fällen eine ungleich grössere Genauigkeit gestattet, unmittelbar bestätigen kann. Haben die Versuche selbst in einem bestimmten Falle die Identität der Werthe x und z durch alle zusammengehörige Beobachtungen hindurch in obiger Weise aufgedeckt, und will man von da ab nichts weiter als die, verschiedenen Zuständen der Kette entsprechenden, Werthe von x und z im Besondern kennen lernen: so ist dann dazu eine einzige Abänderung im Leitungswiderstande schon hinreichend, und zwei solche Abänderungen geben in diesem Falle den Versuchen alle nur wünschenswerthe Sicherheit.

Durch die bisher erörterte, *auf die vorausgegangene Erkenntniss der Gesetze unveränderlicher Ketten sich stützende*, Beobachtungsmethode bin ich auf mehrere Ergebnisse gestossen, von denen ich die wichtigsten darunter kurz anführen werde. — Die für x und für z sich ergebenden mehrfachen Werthe, welche sich auf einen und denselben Zustand der Kette beziehen, stimmen unter sich so vollkommen überein, dass die vorhandenen Unterschiede nie grösser werden, als sie der unvermeidliche Beobachtungsfehler erweislich nach sich ziehen kann, wodurch bewiesen wird, dass die hydroëlektrische Kette auf jeder

ihrer Stufen immer noch den zuvor erkannten allgemeinen Gesetzen galvanischer Ketten unterworfen bleibt, und ausser diesen keine anderen anerkennt. Insbesondere ist aber der Umstand wichtig, dass in den meisten Fällen blos die Grösse x einen Werth, und zwar von sehr grossem Umfang, annimmt, während der Werth von z sich entweder ganz in dem Beobachtungsfehler verliert, oder doch nur höchst unbedeutend wird. In dergleichen Fällen zeigt sich überhaupt ein Werth für z nur dann mit Bestimmtheit, wenn man die, allen übrigen Beobachtungen zum Grunde gelegte, Stromesgrösse S in eine sehr späte Periode der Wirkung fallen lässt, d. h. erst lange Zeit nach dem Schliessen der Kette mit dem ersten Leiter sich auswählt. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dass die zuweilen wahrgenommenen Werthe von z blos aus secundären Wirkungen der Kette hervorgehen, was insbesondere dadurch noch bestätigt wird, dass immer, wenn für z Werthe von einiger Bedeutung gefunden werden, die Kette, ohne Erneuerung der Flüssigkeit und Reinigung der Metalle, nicht mehr ganz auf ihre anfängliche Stärke zurück gebracht werden kann. Meine Beobachtungen führten mich sonach zu der Annahme hin, dass die Werthe von x aus dem Wesen des primären Actes der Kette hervorgehen, die Werthe von z hingegen Folgen von blos secundären Wirkungen der Kette sind. Da die Werthe von x auf Spannungsänderungen hindeuteten, und aus meinen Versuchen hervorging, dass diese Werthe in vielen Fällen der Einheit sehr nahe kommen, was nichts Anderes sagen will, als dass diese Spannungsänderungen oft die Grösse einer Zink-Kupferspannung annehmen: so durfte ich hoffen, sie unmittelbar am Elektrometer sichtbar machen zu können. Dadurch bin ich veranlasst worden, meine, schon früher begonnenen, elektrometrischen Versuche, die ich gerade deshalb abgebrochen hatte, weil ich auf Spannungen in Fällen stiess, wo sie mir damals noch ganz unbegreiflich gross vorkamen, aufs Neue wieder vorzunehmen, und nun erst zeigte sich mir die schöne Harmonie, wodurch in der hydroëlektrischen Kette

die elektrometrischen Erscheinungen mit ihren Stromeswirkungen vereinigt sind. Die Resultate dieser Versuche, so weit sie die einfache Kette angehen, habe ich in einem, diesem vorausgegangenen, Aufsatz umständlich mitgetheilt; sie setzen das wirkliche Daseyn der in obigen Versuchen zum Theil blos supponirten Spannungsänderungen durch directe Anschauung ausser allen Zweifel. Alle diese Ergebnisse begünstigen einstimmig die Aufstellung des folgenden Erfahrungssatzes: *Die hydroëlektrische Kette erkennt, ausser den schon bekannten, allgemeinen Gesetzen der unveränderlichen Ketten, keine anderen an, und die ihr eigenthümliche Beweglichkeit entspringt aus Spannungsänderungen, die durch ihren primären Act eingeleitet werden, und durch Oeffnung der Kette, ganz oder theilweise, wieder aufgehoben werden können, während ihre secundären Wirkungen gewöhnlich blos Aenderungen in dem Leitungswiderstande zuwege bringen, die keinen besondern Einfluss auf den Charakter solcher Ketten haben.*

Ich bin weit entfernt, dem vorliegenden Erfahrungssatze volle Allgemeinheit beilegen zu wollen, vielmehr kann ich mir recht gut Ketten denken und wohl auch auf sie hindeuten, in welchen durch den primären Act nicht vorzugsweise Spannungsänderungen, sondern Aenderungen im Leitungswiderstande hervor gerufen werden, wiewohl in solchen Fällen die Ketten meistens ihren beweglichen Charakter einbüssen dürften; zudem ist kaum zu erwarten, dass die galvanische Kette hier zum ersten Mal ihre Doppelseitigkeit verläugnen werde. Weil indess meine dahin gehörigen Versuche über Brunnenwasser und mehrere Salzauflösungen (Säuren habe ich dabei stets vermieden, weil diese zu einer schnellen, von dem Geschlossenseyn der Kette unabhängigen, Veränderung Anlass geben) sich erstreckt haben, so ist, wiewohl in ihnen stets nur Zink und Kupfer als Metalle dienten, Grund genug zu der Annahme verhanden, dass obiger Satz im Allgemeinen sich bestätigt finden werde, und dass Fälle, wo er seine Gültigkeit verliert, Ausnahmen gleich zu behandeln seyen. Da überdiess meine

anderen experimentalen Nachforschungen fast alle an eben solchen Ketten geschehen sind: so werde ich bei ihrer Auseinandersetzung obigen Satz, als auf sie anwendbar, nicht blos zulassen dürfen, sondern sogar festsetzen müssen. Wohl mag es Befremden erregen, dass nach meinen Versuchen das charakteristische Merkmal der hydroëlektrischen Kette eine bewegliche Spannungsänderung seyn soll, während aus den *Fechner*'schen Versuchen an den gleichen Ketten ein beweglicher Widerstand von eigener Art, den der Beobachter als einen Widerstand des Ueberganges bezeichnet hat, hervorzugehen scheint; und ich selber liess mich *eine* Weile durch den Widerspruch, in welchen hier, *dem ersten* Anscheine nach, Thatsachen unter einander gerathen, bestürzt machen, und durch eine zufällige Verschiedenheit in der Art, galvanische Erscheinungen aufzufassen, täuschen, obwohl ich mir ein Anrecht darauf erworben zu haben schmeichelte, dass ein Spiel der Phantasie in solchen Dingen, welches ich schon bei so mancherlei Anlässen und gegen mich selber zu bekämpfen Gelegenheit gefunden hatte, seine Macht an mir nicht mehr versuchen werde. Eine weitere aufmerksame Verfolgung des Gegenstandes deckt indessen die Ursache jenes Zwiespaltes leicht auf, und in demselben Augenblicke verliert auch der Widerspruch seine ganze Kraft, weil er nicht in der Sache, sondern blos im Worte liegt. Diess und zu gleicher Zeit den Zusammenhang der verschiedenen, bis jetzt an der hydroëlektrischen Kette beobachteten, besonderen Eigenschaften unter einander ins Licht zu stellen, ist die Aufgabe der noch folgenden Abschnitte.

(Fortsetzung folgt.)

Resultate verschiedener physikalisch-mathematischer Abhandlungen,

dargestellt von

G. Th. Fechner.

(Fortsetzung von S. 437 — 444 des vorigen Bandes.)

4. *Ueber die bei Versuchen über die Zusammendrückung tropfbaren Flüssigkeiten wegen des Gefässes anzubringende Correction,*

von

*Poisson.**)

Weil die Zusammendrückung tropfbarer Flüssigkeiten in dem Sympiezometer nicht blos die Flüssigkeit, sondern auch das Gefäss einen (von Innen und Aussen gleich starken) Druck erleidet: so muss, wegen der hierdurch bewirkten Aenderung in der innern Capacität des Gefässes eine Correction hinsichtlich des Resultates der wahren Zusammendrückung der Flüssigkeit angebracht werden. *Colladon* und *Sturm* einerseits und *Oersted* andererseits haben diese Correction auf eine entgegengesetzte Weise vorgenommen, indem erstere die Annahme zu Grunde legten, die Capacität des Gefässes werde hierbei verkleinert, und die beobachtete Zusammenziehung der Flüssigkeit sey demzufolge kleiner als die wahre, *Oersted* dagegen umgekehrt annahm, die Capacität des Gefässes werde (vermöge der durch den Druck bewirkten Verdünnung der Gefässwände) vergrössert, mithin sey die beobachtete Zusammenziehung grösser als die wahre.

*) Auszug aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* XXXVIII. 330. — Eine Zusammenstellung der neueren Versuche über obigen Gegenstand siehe u. a. in *Biot's* Lehrb. I. 243.

Die Entscheidung über diesen Punct kann auf mathematischem Wege gegeben werden, und in der That hat *Poisson* auf diesem Wege die Lösung der Aufgabe unternommen. Es geht daraus hervor:

1) dass *Colladon* und *Sturm* in sofern Recht haben, als die Capacität des Gefässes jedenfalls *nur* verkleinert wird;

2) dass aber die Correctionsart, die sie angewandt haben*), nicht statthaft ist; denn es kann die Zusammenziehung, welche die von einer Gefässhülle umgebene Flüssigkeit unter den Umständen der in Rede stehenden Versuche *erleidet*, bald grösser, bald kleiner ausfallen, als sie *ohne* die Hülle ausgefallen seyn würde. Nämlich:

3) die beobachtete oder scheinbare Contraction fällt grösser dann aus, als die wahre, wenn die Substanz der Flüssigkeit weniger compressibel ist, als die Substanz der Hülle, kleiner dann, wenn sie mehr compressibel ist, und nur, wenn beide Substanzen gleich compressibel sind, zieht sich die Flüssigkeitsmasse gerade so zusammen, als sie sich auch ohne Gegenwart der Hülle zusammengezogen haben würde;

4) der Unterschied zwischen der scheinbaren und wahren Zusammenziehung der Flüssigkeit verschwindet um so mehr, je dünner die Gefässhülle wird, ist dagegen am grössten, wenn der innere Radius des Gefässes sehr klein gegen den äussern und die Hülle viel compressibler als die Flüssigkeit ist.**)

*) Diese bestand darin, dass sie die kubische Contraction des Gefässes (3,3 Millionentheile bei Glas) zur scheinbaren Contraction des Wassers einfach hinzuaddirten.

**) Der Inhalt vorstehender Sätze wird genauer ausgedrückt durch folgende Formeln, die in Bezug auf eine, von einer kugelförmigen, gleich dicken, homogenen Hülle umgebene, Flüssigkeitsmasse stehen, den inwendigen und auswendigen Druck als gleich angenommen. Hierin ist:
a der äussere Radius der Hülle vor dem Druck; a' der innere Radius der Hülle vor dem Druck; h der Druck, auf die Einheit der Oberfläche bezogen; k ein der Zusammendrückbarkeit der Hülle umgekehrt proportionaler Coëfficient; k' ein

5) die Regel, um die Zusammendrückung der Flüssigkeit aus der scheinbaren bei einem kugelförmi-

---

der Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit umgekehrt proportionaler Coëfficient; A' der Radius der Flüssigkeitskugel nach dem Druck. Man hat für den Fall, dass keine Hülle vorhanden ist:

$$A' = a' - \frac{h a'}{5 k'};$$

für den Fall, dass die Flüssigkeitskugel von einer Hülle umschlossen ist:

$$A' = a' - \frac{9 h a^3 a'}{5 D}$$

$$\text{wo } D = k'(5a^3 + 4a'^3) + 4k(a^3 - a'^3)$$

Die Verkürzungen des Radius im ersten und zweiten Falle stehen sonach im Verhältnisse von

$$D : 9k'a^3$$

zu einander. Nun ist

$$D < 9k'a^3 \text{ oder } > 9k'a^3,$$

je nachdem $k' >$ oder $< k$, d. i. je nachdem die Substanz der der Flüssigkeit weniger oder mehr compressibel ist, als die Substanz der Hülle.

Die Bestimmung von k anlangend, (wenn man dessen absoluten Werth verlangt) so leitet man diesen Coëfficienten, insofern er für die Materie eines festen Körpers gilt, aus der beobachteten Verlängerung eines verticalen Drahts oder Fadens von gleicher Materie ab, der mit dem obern Ende an einem Punct unveränderlich befestigt, am untern Ende mit einem gegebenen Gewichte beschwert ist. Es sey γ diese Verlängerung, l die ursprüngliche Länge, ω der Querschnitt senkrecht auf seine Axe, p das Gewicht, womit er belastet ist, p' sein eigenes Gewicht: so hat man

$$k = \frac{2l}{5\gamma\omega}(p + \tfrac{1}{2}p')$$

Der Werth von k', welcher für einen tropfbaren Körper gilt, würde sich begreiflich auf solche Weise nicht ausmitteln lassen, und erfordert zu seiner Bestimmung die Kenntniss der wahren Zusammendrückbarkeit der Materie, für welche er gilt. Man hat nämlich zufolge einer von *Poisson* in den *Mém. de l'Acad.* T. VIII. S. 402 gegebenen Formel

$$k' = \frac{N}{5\delta w},$$

wenn δ die lineare Contraction ist, die ein Körper, dessen Oberfläche die Grösse w hat, erleidet, wenn der Gesammtdruck N, senkrecht und gleichförmig ertheilt, auf die ganze Oberfläche wirkt.

gen Gefässe zu berechnen, ist in folgender Formel enthalten: *)

$$Z = \frac{A Z'}{(1 - \lambda B)}.$$

Hierin bedeutet Z die wahre, Z' die scheinbare Contraction oder Zusammendrückung; λ bedeutet das Verhältniss der gefundenen *scheinbaren* Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit zur wahren Zusammendrückbarkeit der Materie der Hülle, oder, was dasselbe sagt, die scheinbare Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit, wenn die wahre Zusammendrückbarkeit der Hülle $= 1$ gesetzt ist. Ferner ist der kürzern Bezeichnung halber gesetzt:

$$A = \frac{5a^3 + 4a'^3}{9a^3}; \quad B = \frac{4(a^3 - a'^3)}{9a^3};$$

worin a der äussere, a' der innere Radius der Kugel ist.

Beispiel. Es sey eine kugelförmige Hülle gegeben, deren äusserer Radius sich zum innern verhält, wie 21 : 20. Die scheinbare Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit sey doppelt so gross gefunden, als die bekannte Zusammendrückbarkeit der Hülle, mithin

*) *Poisson* hat zwar diese Formel nicht hergeleitet, sie ist jedoch eine ziemlich einfache Folgerung der in der vorigen Anmerkung enthaltenen Formeln. Man hat nämlich nach den dort gegebenen Bestimmungen:

$$Z : Z' = D : 9k'a^3$$

$$\text{d. i. } Z : Z' = k'A + kB : k'$$

mithin

$$Z = \frac{Z'(k'A + kB)}{k'}$$

In dieser Formel ist die wahre Zusammendrückbarkeit $\frac{1}{k'}$ der Flüssigkeit noch unbekannt, und aus der scheinbaren, die man gefunden hat, zu bestimmen. Setzen wir nun die Zusammendrückbarkeit der Hülle $= 1$, die gefundene scheinbare Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit $= \lambda$, so haben wir das Verhältniss

$$\lambda : \frac{1}{k'} = Z' : Z;$$

der Werth von k', der sich aus dieser Proportion ergiebt, in die vorige Formel substituirt, giebt:

$$Z = \frac{A Z'}{(1 - \lambda B)}.$$

$a = 21$, $a' = 20$, $\lambda = 2$, $A = 0{,}939471$, $B = 0{,}060516$;
hieraus ergiebt sich:

$$Z = (1{,}06883)\,Z'.$$

Hätte man $a = 42$, $a' = 41$, so würde sich finden:

$$Z = (1{,}03306)\,Z'.$$

6) Will man die Zusammendrückbarkeit zweier Körper vergleichen, bei deren einem man (wie in der Regel bei Flüssigkeiten) die lineare Contraction bestimmt hat, die er durch einen auf die ganze Oberfläche desselben gleichförmig und senkrecht wirkenden Druck erleidet, bei dem andern (wie gewöhnlich bei festen Körpern) die lineare Contraction oder Verlängerung, die ein sehr dünner gerader Stab aus der Materie dieses Körpers erleidet, wenn man eine Druck- oder Zugkraft gleicher Grösse*) auf die Enden des Stabes bei freier Seitenfläche desselben in der Richtung seiner Länge wirken lässt, so ist folgende Regel in Rücksicht zu ziehen:

Die Linearcontraction, welche der Druck, auf letztere Weise angewandt, bewirkt, ist doppelt so gross, als die, welche er, unter gleichen Umständen, auf erstere Weise angewandt, erzeugt.

Diese Regel ist für jede beliebige Gestalt des Körpers, auf dessen ganze Oberfläche man den Druck wirken lässt, gültig, und es geht hieraus hervor, dass die Capacitätsverringerung einer bleiernen Flasche, nach der Contraction eines Stabes von demselben Metalle berechnet, blos die Hälfte von der ist, welche *Oersted* angegeben hat.

---

5. *Ein Theorem in Bezug auf die Isothermen*,

von

A. Cauchy.**)

Wenn man in einem Körper oder im Raume von einem gegebenen Punct a zu einem zweiten sehr nahen Puncte b übergehen will, der so gelegen ist, dass der Unter-

---

*) d. i. eine Kraft gleicher Grösse als bei ersterem Körper, diese Grösse auf die Einheit der Oberfläche bezogen.

**) Auszug aus *Cauchy's Exerc. de math.* III. S. 121 ff.

schied der an beiden Puncten gemessenen Wärmequantitäten der göstmöglichste sey, so muss man der Richtung der Normalen folgen, welche vom Punct a auf die isothermische Fläche, die durch a geht, errichtet wird.

Diesen Satz leitet *Cauchy*, indem er die Wärme als eine Flüssigkeit betrachtet, aus folgendem allgemeinern Satz ab, der sich auf feste und flüssige Massen jeder Art bezieht und von ihm durch mathematische Analyse erwiesen wird.

Wenn man eine feste oder flüssige Masse durch Oberflächen, welche einander unendlich genähert sind, in homogene Schichten theilt, und von einem beliebigen Puncte, der auf einer dieser Oberflächen genommen wird, zu einem zweiten sehr nahen Punct übergeht: so wird der Dichtigkeitsunterschied zwischen beiden Puncten der grösstmögliche seyn, wenn der Abstand beider Puncte senkrecht auf die in Rede stehende Oberfläche ist.

In derselben Abhandlung (und einer andern in den *Exerc.* III. 146) zeigt *Cauchy*, dass man auf dieselben Bewegungsgleichungen der Wärme, welche *Fourier* und *Poisson* von ganz anderen Betrachtungen aus gefunden haben, auch durch folgende Ansicht über die Grundbeschaffenheit der Wärme geführt wird.

Die Wärme ist eine Flüssigkeit, von welcher jedes Theilchen sich von einem gegebenen Punct a stets nach derjenigen Richtung bewegt, nach welcher die Dichtigkeitsabnahme (der Wärme) am stärksten ist, und die Wärmequantität, welche während einer sehr kurzen Zeit durch ein Flächenelement hindurchgeht, welches senkrecht auf dieser Richtung ist, ist diesem Maximum der Dichtigkeitsabnahme, welches um den Punct a Statt findet, proportional, und hängt ausserdem noch ab vom Leitungsvermögen des Puncts a.

6. *Allgemeine Sätze über die Ausdehnung und Zusammenziehung fester Körper,*

von

*A. Cauchy**)

Für den ersten Anblick möchte es zwar scheinen, dass, wenn ein Körper sich ausdehnt oder zusammenzieht, dabei beliebige Beziehungen für die Lagenveränderungen der kleinsten Theilchen Statt finden können. Eine mathematische Betrachtung des Problems lehrt indess, dass dem nicht so sey; dass vielmehr, welcherlei Art auch die zusammenziehende oder ausdehnende Ursache seyn möge, dochg ewisse Beziehungen dabei stets obwalten müssen, vorausgesetzt, dass man nicht durch besondere hinzukommende Kräfte, welche dann einzelne Theilchen *unabhängig* von den anderen (während Ausdehnung und Zusammenziehung nur auf *gegenseitiger* Veränderung des Lagenverhältnisses der Theilchen beruhen) zu bewegen vermöchten, diese Beziehungen stört. In der That hat *Cauchy* durch eine sehr elegante mathematische Analyse folgende Sätze hergeleitet. Verstehen wir darin unter *erstem* Zustand eines Körpers denjenigen Zustand desselben, von dem die Betrachtung anhebt, unter *zweitem* Zustande den, in welchem er sich befindet, nachdem er vom ersten Zustand an eine beliebige Ausdehnung oder Zusammenziehung erfahren hat.

1) Man betrachte im *erstem* Zustande des Körpers ein kugelförmiges Volumenelement (in dem man sich jedoch noch eine grosse Menge kleinster Theilchen vorstellen muss). Wenn der Körper durch irgend eine Ursach eine nach verschiedenen Richtungen verschiedene Ausdehnung oder Zusammenziehung erleidet, oder auch nach gewissen Richtungen eine Ausdehnung, nach anderen eine Zusam-

---

*) Das Obige enthält die in Worten ausgedrückten Resultate zweier physikalisch-mathematischer Abhandlungen *Cauchy's* in seinen *Exercices de Mathematiques* II. 60 — 69. und III. 237 — 244). Diese Resultate gelten für jede beliebige Art von Contraction und Dilatation, sey sie nun durch Druck, Zug, Kälte, Wärme oder dergl. hervorgebracht.

menziehung: so wird, ohne bestimmte gegebene Verhältnisse dieser Ausdehnung oder Zusammenziehung nach den verschiedenen Richtungen vorauszusetzen, jedenfalls sich das kugelförmige Element in ein *ellipsoïdisches* verwandeln, in welchem die Lage und Grösse der Axen von der Grösse der linearen Dilatationen oder Contractionen nach den verschiedenen Richtungen abhängt. Diese Abhängigkeitsverhältnisse sind von *Cauchy* in seinen Abhandlungen genau enwickelt, und unten anmerkungsweise beigefügt worden. *)

---

*) Die Gleichung des kugelförmigen Elementes (in rechtwinklichen Coordinaten) vom Mittelpunct aus sey:

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 = 1,$$

so wird die Gleichung des Ellipsoïds, in das es sich verwandelt, seyn:

$$Ax'^2 + By'^2 + Cz'^2 + 2Dy'z' + 2Ez'x' + 2Fx'y' = 1.$$

Hierin sind A, B, C, D, E, F auf folgende Weise als Functionen der Coordinaten und Ortsveränderungen des Theilchens, welches den Mittelpunct einnimmt, bestimmt. Es seyen x, y, z die rechtwinklichen Coordinaten dieses Theilchens im *zweiten* Zustande, $x-\xi$, $y-\eta$, $z-\zeta$ die Coordinaten desselben im *ersten* Zustande, mithin ξ, η, ζ die den Axen der x, y, z parallelen Ortsveränderungen im Uebergange vom ersten zum zweiten Zustande, so hat man:

$$A = \left(\frac{d\xi}{dx} - 1\right)^2 + \left(\frac{d\eta}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\zeta}{dx}\right)^2$$

$$B = \left(\frac{d\zeta}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\eta}{dy} - 1\right)^2 + \left(\frac{d\zeta}{dy}\right)^2$$

$$C = \left(\frac{d\xi}{dz}\right)^2 + \left(\frac{d\eta}{dz}\right)^2 + \left(\frac{d\zeta}{dz} - 1\right)^2$$

$$D = \frac{d\xi}{dy}\frac{d\xi}{dz} + \left(\frac{d\eta}{dy} - 1\right)\frac{d\eta}{dz} + \frac{d\zeta}{dy}\left(\frac{d\zeta}{dz} - 1\right)$$

$$E = \frac{d\xi}{dz}\left(\frac{d\xi}{dx} - 1\right) + \frac{d\eta}{dz}\frac{d\eta}{dx} + \left(\frac{d\zeta}{dx} - 1\right)\frac{d\zeta}{dx}$$

$$F = \left(\frac{d\xi}{dx} - 1\right)\frac{d\xi}{dy} + \frac{d\eta}{dx}\left(\frac{d\eta}{dy} - 1\right) + \frac{d\zeta}{dx}\frac{d\zeta}{dy}$$

Die drei Axen des Ellipsoïdes werden durch folgende (blos reale Wurzeln gebende) Gleichung des dritten Grades bestimmt:

$$(A-\theta)(B-\theta)(C-\theta) - D^2(A-\theta) - E^2(B-\theta)$$
$$- F^2(C-\theta) + 2DEF = 0$$

Nennen wir nämlich die drei Wurzeln dieser Gleichung θ', θ'', θ''', so haben wir als Werth der drei Axen:

Cauchy nennt die drei Ausdehnungen oder Zusammenziehungen, welche nach der Richtung dieser Axen erfolgen, und unter welchen sich das *Maximum* und *Minimum* derselben findet, *Hauptausdehnungen* oder *Hauptzusammenziehungen* (*Dilatations ou condensations principales*), und die Richtungen, nach welchen sie Statt finden, *Hauptrichtungen*.

2) Betrachten wir im *ersten* Zustande des Körpers Theilchen a, die sich auf einem und demselben Durchmesser des kugelförmigen Elements, und Theilchen b, die sich auf einer und derselben, auf diesem Durchmesser senkrechten, durch den Mittelpunct des Elementes gelegten, Ebene befinden; im *zweiten* Zustande des Körpers werden sich die Theilchen a auf einem und demselben Durchmesser des Ellipsoïdes befinden, in das sich die Kugel verwandelt hat, die Theilchen b in einer und derselben Diametralebene, welche den Berührungsebenen parallel ist, die durch die Enden dieses letztern Durchmessers an das Ellipsoïd gelegt werden.

3) Man betrachte im *ersten* Zustande des Körpers Theilchen a, die sich auf einer gewissen beliebigen Oberfläche, und Theilchen b, die sich auf einer Curve, welche diese Oberfläche rechtwinklich schneidet, befinden. Da-

---

$$\frac{1}{\sqrt{\theta'}},\ \frac{1}{\sqrt{\theta''}},\ \frac{1}{\sqrt{\theta'''}}.$$

Die Winkel α, β, γ, welche eine beliebige der drei Axen mit den Axen der positiven x, y und z bildet, werden durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\frac{A\cos\alpha + F\cos\beta + E\cos\gamma}{\cos\alpha} = \frac{F\cos\alpha + B\cos\beta + D\cos\gamma}{\cos\beta}$$

$$= \frac{E\cos\alpha + D\cos\beta + C\cos\gamma}{\cos\gamma} = \theta;$$

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1.$$

Die vorigen Gleichungen vereinfachen sich, wenn man die Axen des Ellipsoïdes den Axen der x, y, z als parallel annimmt, indem man dann hat:

$$D = o,\ E = o,\ F = o;$$

$$\theta' = A,\ \theta'' = B,\ \theta''' = C.$$

mit diese Theilchen *a* und *b* sich im *zweiten* Zustande des Körpers ebenfalls noch respectiv auf einer Oberfläche und einer Curve, welche sich rechtwinklich schneiden, befinden, ist erforderlich und hinreichend, dass die Tangente, welche an die zweite Curve durch den Punct gelegt wird, wo diese der zweiten Oberfläche begegnet, in eine der drei Hauptrichtungen falle, welche um diesen Punct (als Mittelpunct eines Volumenelements betrachtet) Statt finden.

4) Man betrachte im *ersten* Zustande des Körpers zwei Theilchen, deren eins in, das andere nahe an der freien Oberfläche des Körpers liegt, und deren Verbindungslinie senkrecht auf der freien Oberfläche des Körpers ist. Ihre Verbindungslinie wird auch noch im *zweiten* Zustande die Oberfläche rechtwinklich schneiden, wofern der Körper, während des Uebergangs aus dem *ersten* in den *zweiten* Zustand, einen senkrechten oder keinen Druck erleidet, und wofern seine Elasticität nach allen Richtungen gleich ist.

5) Wenn eine sehr dünne und ursprünglich zwischen zwei parallelen Ebenen begriffene, nach allen Richtungen gleich elastische, Platte, auf die ein senkrechter oder kein Druck wirkt, Verdichtungen oder Ausdehnungen erleidet, so dass sich ihre Gestalt nur sehr wenig dabei ändert (wie, wenn man eine Platte in Schallschwingung versetzt): so werden sich zwei, im *ersten* Zustand auf einem, beiden Ebenen gemeinschaftlichen, Perpendikel befindliche, Theilchen nach der Gestaltveränderung der Platte auf einer Geraden befinden, welche merklich senkrecht auf beiden krummen Oberflächen ist, in welche sich die ebenen Oberflächen verwandelt haben.

6) Der vorige Satz gilt auch, wenn die beiden freien Oberflächen ursprünglich *krumm* sind, und die elastische Platte eine constante sehr kleine Dicke hat, insofern die Theilchen, welche im *ersten* Zustand auf einer Geraden lagen, die auf beiden Oberflächen merklich senkrecht war, auch im *zweiten* Zustande noch auf einer solchen Geraden liegen werden.

7) Wenn ein Körper zu verschiedenen Zeitpuncten Ausdehnungen oder Zusammmenziehungen erleidet, die sehr klein sind (wie die gewöhnlichen fester Körper durch Wärme oder Kälte): so wird die definitive Ausdehnung oder Zusammenziehung, welche ein Volumenelement des Körpers erleidet, die Summe der Ausdehnungen oder Zusammenziehungen seyn, welche dasselbe Volumen successiv erleidet.

8) Wenn die Zusammenziehung oder Ausdehnung eines festen Körpers nur sehr klein ist, und man, von einem gegebenen Puncte *m* dieses festen Körpers aus, nach allen Richtungen *radios vectores* zieht, deren jeder eine Länge hat, welche äquivalent ist der Einheit, dividirt durch die Quadratwurzel der nach der Richtung des Radius vector von *m* aus erfolgenden Linear-Zusammenziehung oder Ausdehnung*): so wird durch die Enden dieser Radii vectores ein zweites *Ellipsoïd* bestimmt werden, dessen drei Axen in dieselbe Richtung fallen, als die Axen des unter 1) bestimmten Ellipsoïdes, welches *m* zum Mittelpuncte hätte.

Jedoch nur dann wird man auf diese Weise ein Ellipsoïd erhalten, wenn entweder nach allen Richtungen Ausdehnung oder nach allen Richtungen Zusammenziehung um den Punct *m* erfolgt. Wenn dagegen nach gewissen Richtungen um diesen Punct Ausdehnung, nach anderen Richtungen Zusammenziehung erfolgt: so wird man, statt des Ellipsoïdes, zwei *conjugirte Hyperboloïde***), ein einschaliges und ein zweischaliges, erhalten, deren ersteres der Ort für das Ende aller der Radien ist, nach deren Richtung

*) Zur genauern Bestimmung Folgendes: Wenn der ursprüngliche Abstand des Theilchens *m* von einem ihm sehr nahen Theilchen *m'* gleich *r*, und nach erfolgter Ausdehnung oder Zusammenziehung gleich $r(1+\varepsilon)$ ist, so ist ε das, was man die Linear-Ausdehnung oder Zusammenziehung (je nachdem ε positiv oder negativ ist) nach der Richtung des letztern Radius nennt. Die Radii vectores rings um das Theilchen *m* werden also $=\sqrt{\frac{1}{\varepsilon}}$ genommen, wo ε die, jeder Richtung zukommenden, Werthe erhält.

**) D. i. die gleiche Axen und gleichen Mittelpunct haben.

Ausdehnung erfolgt, das andere der Ort für das Ende aller der, nach deren Richtung Zusammenziehung erfolgt, und die Richtungen der gemeinschaftlichen (kegelförmigen) Berührungsfläche, die beide Hyperboloïde im Unendlichen haben, wird die seyn, nach der weder Ausdehnung noch Zusammenziehung Statt findet. *)

Erfolgt nach allen Richtungen eine gleich grosse Ausdehnung oder gleich grosse Zusammenziehung: so erhält man statt der vorigen Flächen eine *Kugel*; ist die Ausdehnung oder Zusammenziehung nach einer Richtung null, einen *Cylinder*; und ist sie nach zwei auf einander senkrechten Richtungen null, *zwei parallele Ebenen*.

Anmerkung. Es ist wohl in Obacht zu nehmen, dass diese unter 8) angegebenen Formen nicht die wirkliche Gestaltänderung eines Volumenelements bezeichnen [für welche vielmehr 1) gilt], sondern dass sie blos eine geometrische Construction der Verhätnisse sind, die zwischen den Linear-Contractionen oder Dilatationen, wenn sie sehr klein sind, nach verschiedenen Richtungen um denselben Punct Statt finden.

---

*) Die Gleichung des in Rede stehenden Ellipsoïds vom Orte des Theilchens m aus ist:

$$\mathfrak{A}x'^2 + \mathfrak{B}y'^2 + \mathfrak{C}z'^2 + 2\mathfrak{D}y'z' + 2\mathfrak{E}z'x' + 2\mathfrak{F}x'y' = \pm 1$$

wo das obere Zeichen gilt, wenn um den Punct m blos lineare Dilatationen, das untere, wenn um den Punct m blos lineare Contractionen Statt finden.

Dieselbe Gleichung gilt für beide Hyperboloïde, im Falle nach gewissen Richtungen Dilatation, nach anderen Contraction um das Theilchen m Statt findet; und zwar wird das eine Hyperboloïd durch die Gleichung mit dem obern, das andere durch die mit dem untern Vorzeichen bestimmt. Die Buchstaben $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{F}$ sind folgendergestalt bestimmt (wo x, y, z, ξ, η, ζ, dieselbe Bedeutung, wie in der Anm. S. 45 haben)

$$\mathfrak{A} = \frac{d\xi}{dx}, \mathfrak{B} = \frac{d\eta}{dy}, \mathfrak{C} = \frac{d\zeta}{dz}, 2\mathfrak{D} = \frac{d\eta}{dz} + \frac{d\zeta}{dy},$$

$$2\mathfrak{E} = \frac{d\zeta}{dx} + \frac{d\xi}{dz}, 2\mathfrak{F} = \frac{d\xi}{dy} + \frac{d\eta}{dx}.$$

Zur Mineralogie und analytischen Chemie.

1. *Ueber den asbestartigen Krokydolith*,

von

F. *Stromeyer* und L. *Hausmann*. *)

Die Hrn. Hofräthe *Stromeyer* und *Hausmann* haben der Königl. Societät der Wissenschaften unter dem 25sten September eine mineralogische und chemische Arbeit über einen in mehrfacher Hinsicht sehr merkwürdigen Mineralkörper aus dem südlichen Africa übergeben, den der letztere schon vor längerer Zeit durch die Güte seines verehrten Lehrers und Freundes, des Hrn. Superintendenten *Hesse* zu Hoya erhalten hatte, dessen vieljährigem Aufenthalt am Vorgebirge der guten Hoffnung die Kunde der südafricanischen Natur bekanntlich mehrere schätzbare Beiträge verdankt. Das am Oranje-Rivier gefundene Fossil war für *Asbest* gehalten worden, dem es auf den ersten Blick sehr ähnlich ist. Bei einer genauern Untersuchung wurden aber nicht allein bedeutende Abweichungen von den Eigenschaften dieses Minerals erkannt, sondern es wurde auch die Ueberzeugung gewonnen, dass jenes africanische Fossil nicht etwa eine faserige Abänderung vom *Eisenblau* oder *Vivianit* seyn könne, mit welchem es in der Farbe einige Aehnlichkeit hat. Eben diese Farbe, so wie das specifische Gewicht und das Verhalten vor dem Löthrohr, erregten bei dem Hrn. Hofr. *Hausmann* um so mehr die Vermuthung, dass jenes Mineral eine Varietät des von

*) Vgl. *Götting. gelehrte Anzeigen* Stck. 160 (den 8ten Octbr. 1831. S. 1585—1597), von den genannten berühmten Naturforschern dem Herausgeber, mit der Befugniss zur Mittheilung im Jahrbuche, gefälligst übersandt. *D. H.*

dem Hrn. Professor *Lichtenstein* aus Africa mitgebrachten und von dem verstorbenen *Klaproth* beschriebenen und analysirten *Blaueisensteins* (Beiträge z. chem. Kenntn. d. Min. VI. S. 237) seyn möchte, da dieser nach *Lichtenstein's* Beobachtungen (s. dessen Reisen im südlichen Africa II. S. 382) ebenfalls am Oranje-Rivier sich findet. Diese Vermuthung hat durch die, von dem Hrn. Hofrath *Stromeyer* unternommene, chemische Untersuchung Bestätigung erhalten. Da der Name *Blaueisenstein* leicht eine Verwechselung mit *Eisenblau* oder *Blaueisenerde* veranlassen könnte, und es auch nicht passend zu seyn scheint, ein Silicat, in welchem der Eisengehalt von dem Gehalt an Kieselerde überwogen wird, Eisenstein zu nennen: so bringt der Hofrath *Hausmann* Statt dessen den Namen *Krokydolith* (von dem Griechischen *Κροκυς*, Flocke, oder eigentlich die vom Einschlage des Tuches sich ablösende Wolle) in Vorschlag, der sich auf die ausgezeichnete Eigenschaft des Fossils, in die zartesten Flocken sich zertheilen zu lassen, bezieht. Diese neue Varietät würde mit dem Namen „*asbestartiger Krokydolith*" zu bezeichnen seyn, um sie von der, durch *Klaproth* bekannt gewordenen, *dichten* Abänderung zu unterscheiden.

Der *asbestartige Krokydolith* ist vollkommen und zartfaserig. Die Länge der schwach gebogenen Fasern beträgt, an dem Stücke, welches für die Untersuchung zu Gebote stand, 1,8 Par. Zoll. Sie sind gegen zwei parallele Begränzungsebenen unter Winkeln von etwa 106 und 74 Grad geneigt. Die faserige Masse bildet auf diese Weise eine starke Platte, welche von dünnen, höchstens eine halbe Linie starken Schalen begränzt wird, die aus kurzfaserigem Krokydolith bestehen und zwischen denen das bewaffnete Auge zarte Lagen von *Magneteisenstein* erkennt, der sich durch Wirkung auf die Magnetnadel verräth und von welchem die rostbraune Verwitterungsrinde der Schalen herrühren dürfte. Ob das Stück einem Gang oder einer Lagermasse angehört habe, lässt sich nicht entscheiden; aber nach den Bemerkungen, die Hr. Prof. *Lichtenstein* über das Vorkommen des dichten Krokydoliths mit-

getheilt hat, dürfte es nicht unwahrscheinlich seyn, dass die asbestartige Abänderung, auf ähnliche Weise wie die dichte, lagerartig bricht, und gleich dieser ganze Gesteinschichten bildet. Die Fasern lösen sich nicht allein ihrer ganzen Länge nach sehr leicht und auf das Vollkommenste von einander, sondern lassen sich weiter in die allerzartesten Fäden zertheilen, bis zu einer Feinheit, welche die von Spinnefäden übertrifft. Faserbündel sind dünnstänglich abgesondert, aber weniger vollkommen, als bei dem schillernden Asbest. Löst man die Faserbündel von einander, so bilden sich höchst zarte, der Seide ähnliche Flocken.

Sowohl diesen fein zertheilten Flocken, als auch dem durch Schaben gebildeten Pulver, ist eine lavendelblaue Farbe eigen. Die unzertheilten Faserbündel sind dagegen von einer Mittelfarbe zwischen dunklem Indig- und Entenblau.

Die Flächen auf denen die Fasern sich frei darstellen, sind seidenartig glänzend und schillernd; auf den Flächen der Faserbündel neigt das Seidenartige des Glanzes etwas zum Wachsartigen hin. Die fein zertheilten Flocken sind seidenartig schimmernd. Nur in diesem aufgelockerten Zustand ist das Fossil durchscheinend; dagegen sind selbst die kleinsten Faserbündel undurchsichtig.

Das specifische Gewicht wurde bei einer Temperatur des Wassers von 15° R. = 3,200, also genau mit dem von *Klaproth* angegebenen eigenthümlichen Gewichte der dichten Abänderung übereinstimmend, gefunden. In der Härte steht das Mineral dem *Flussspath* am nächsten. Scharfe Kanten stärkerer Fasenbündel ritzen *Kalkspath*; dagegen werden ihre Absonderungsflächen durch *Apatit* geritzt, welches am deutlichsten wahrgenommen wird, wenn man rechtwinklich gegen die Faserbündel einschneidet.

In dünnen Faserbündeln ist das Mineral stark und vollkommen elastisch biegsam; haben aber die Faserbündel eine Stärke von etwa einer Linie, so findet nur eine geringe Biegsamkeit Statt. Dabei besitzt der Körper einen ausserordentlichen Zusammenhalt. Stärkere Faserbündel sind schwer zu zerbrechen; dünnere sehr schwer zu zer-

reissen, und die zartesten Fasern lassen sich sehr oft hin und her biegen, ja es lassen sich sogar Knoten daraus bilden, ohne dass der Zusammenhang aufgehoben wird. Diese Eigenschaft, durch welche sich der asbestartige Krokydolith vor allen anderen faserigen Mineralkörpern im hohen Grad auszeichnet, veranlasste den Hofrath *Hausmann* zu versuchen, die Grösse des Zusammenhaltes wo möglich etwas genauer zu bestimmen, wobei er sich der eben so gütigen als geschickten Beihülfe des Herrn Domänenpächters *Henrici* in Harste zu erfreuen hatte. Es wurden aus dem Fossil genau caliberirte Cylinder dargestellt, um diese durch daran angebrachte Gewichte zerreissen zu lassen. Nach vielen vergeblichen Versuchen, sie so zu befestigen, dass bedeutende Gewichte angehängt werden konnten, gelang solches bei einem Cylinder, der einen Durchmesser von 0,04" Engl. hatte (zur genauen Bestimmung der Stärke diente ein Dollond'scher Wollmesser). Er trug 91 Hannov. Pfund ohne zu zerreissen. Der Cylinder zerriss nachher unter Umständen, die eine ganz genaue Ausmittelung des Gewichtes, bei welchem es geschah, nicht zuliessen; doch kann dieses zu etwa 100 Hannov. Pfund angenommen werden. Aus *gemeinem Asbest* gearbeitete Cylinder von 0,07" Engl. Durchmesser, zerrissen dagegen schon bei einem Gewichte von 11 bis 12 Loth. Ein Versuch mit einem aus *Fasergyps* von Ilfeld dargestellten Cylinder von derselben Stärke gab zwar kein sicheres Resultat, aber doch die Gewissheit, dass er ein Gewicht von 5 Pfund nicht zu tragen im Stande war.

Der asbestartige Krokydolith ist sanft anzufühlen und hängt nicht an der Zunge. Vollkommen reine Stücke zeigen nicht die mindeste Einwirkung auf den Magnet; auch werden die zartesten Flocken von einem starken Magnet nicht angezogen. Er wird weder durch Erwärmung, noch durch Reiben oder Druck elektrisch; leitet aber, nach den von Herrn *Henrici* und dem Hofrath *Hausmann* gemeinschaftlich angestellten Versuchen, die Elektricität, wiewohl langsam und unvollkommen.

Eben so ausgezeichnet ist dieses Fossil, zu Folge der von dem Hrn. Hofr. *Stromeyer* mit demselben angestellten Versuche, auch in seinem chemischen Verhalten.

Im Feuer schmelzt es ungemein leicht, so bald es bis zum starken Rothglühen erhitzt wird, zu einem schwarzen, glänzenden, undurchsichtigen und etwas blasigen Glase, welches vom Magnete stark gezogen wird, und zerrieben ein schwärzlich graues Pulver giebt. Seine Leichtflüssigkeit ist dabei so gross, dass es fast augenblicklich in Fluss kommt, wenn mann es in dünnen Faserbündeln nur in die Flamme einer Spirituslampe hält. Hierdurch unterscheidet es sich, ausser den schon angeführten Eigenschaften, ebenfalls sehr wesentlich von dem Asbest.

Beim Schmelzen nimmt zugleich sein Volumen dem Breitedurchmesser nach bedeutend zu, und dehnt sich wohl zu dem Vier- bis Fünffachen desselben aus.

Wird dasselbe hingegen einer geringern und nur allmälig bis zum anfangenden Rothglühen gesteigerten Hitze ausgesetzt, und dabei der Zutritt der Luft abgehalten: so zieht es sich unter Ausgabe einer geringen Menge Wasser etwas zusammen, verliert seinen Glanz und zugleich sehr an Elasticität und Zusammenhang, ohne übrigens weder auffallend seine Farbe, noch sonst seine Gestalt zu verändern, und ohne dadurch auch die Eigenschaft zu erlangen, vom Magnete gezogen zu werden.

Auf dieselbe Weise verhält sich dieses Fossil auch, wenn man es in Wasserstoffgas einem gleichen Hitzgrad aussetzt.

Geschieht das Glühen aber unter vollem Zutritt der Luft, so erleidet dasselbe zwar anfangs dieselben Veränderungen, nimmt aber dann sehr bald, ohne sich zuvor zu schwärzen, gleich dem reinen Eisenoxydul, eine rothbraune und zuletzt völlig eisenrothe Farbe an, indem es zugleich um einige Procent am Gewichte wieder zunimmt. Sein faseriges Gefüge erhält sich hierbei aber noch unverändert. Wird aber jetzt die Hitze bis zum starken Rothglühen vermehrt, so schäumt es schnell auf, und schmelzt rasch, unter bedeutender Vermehrung des Volumens und

unter abermaliger Abnahme seines Gewichtes, zu dem schon erwähnten schwarzen Glase.

Erhitzt man dagegen das roth gebrannte Fossil in Wasserstoffgas ohne die Hitze bis zum Schmelzen zu steigern, so färbt es sich wieder bläulich grau und gleicht dann völlig dem beim Ausschlusse der Luft geglühten Fossil.

In Wasserstoffgas aber bis zum Schmelzen erhitzt, giebt es ein eisengrau gefärbtes, blasiges Glas, das vom Magnete sehr starck gezogen wird und mit Salzsäure übergossen, Wasserstoffgas entbindet.

In fliessendem Borax löst sich dasselbe sehr leicht auf, und schmelzt mit demselben zu einer grün gefärbten, vollkommen durchsichtigen Perle zusammen, welche auf Zusatz von Salpeter eine rothbraune Farbe annimmt.

Wasser zeigt auf dasselbe, wie sich schon im Voraus erwarten liess, gar keine Einwirkung, und nimmt auch aus demselben nicht das Geringste auf. Damit einige Zeit in Berührung erhalten und zugleich der Luft ausgesetzt, ändert sich weder die Farbe desselben, noch erleidet dasselbe sonst eine merkbare Veränderung.

Auch von den Säuren, sowohl der Schwefelsäure, als auch der Salzsäure, Salpetersäure und Salpetersalzsäure wird es nicht merkbar angegriffen, selbst wenn deren Einwirkung durch Wärme unterstützt und es auch anhaltend damit gekocht wird. Dieselben ziehen nur eine Spur Eisen aus demselben aus, ohne übrigens weder dessen Farbe noch dessen Zusammenhang und faserige Textur nur im Mindesten zu verändern.

Die Alkalien hingegen greifen es an, zerstören sein Gefüge und ertheilen ihm zuerst eine grünliche und dann rothbraune Farbe; jedoch ist dazu die Mitwirkung der Wärme erforderlich.

Da die lavendelblaue Farbe dieses Fossils bei dem bedeutenden Eisengehalte desselben anfangs vermuthen liess, dass es phosphorsaures Eisenoxydul enthalte, und von diesem die blaue Farbe desselben abhängig sey: so wurde es auf das Vorkommen dieser Säure zuerst geprüft, und zu dem Ende mit ätzendem Kali zerlegt. In der hierdurch

erhaltenen alkalischen Auflösung konnte indessen weder eine Spur Phosphorsäure, noch eine andere Säure, ausser Kieselerde, aufgefunden werden, und es ergab sich auch aus den ferneren Versuchen, dass das Eisen in diesem Fossile blos an Kieselerde gebunden sey, und die blaue Farbe desselben nur allein von dem kieselsauren Eisenoxydul herrühre. Hierdurch erhält nun auch die von dem Hofrath *Stromeyer* schon früher geäusserte Meinung, dass das Eisen im Minimo seiner Oxydation ein blau gefärbtes Oxyd bilde, nnd diese Farbe auch mehreren seiner Verbindungen mittheile, abermals eine neue Bestätigung.

Zufolge der hierauf vorgenommenen quantitativen Analyse sind in 100 Theilen des asbestartigen Krokydoliths enthalten:

Kieselerde	50,81
Eisenoxydul	33,88
Manganoxyd	0,17
Magnesia	2,32
Kalk	0,02
Natron	7,03
Wasser	5,58
	99,81

Durch das Resultat dieser Analyse wird demnach die Vermuthung des Herrn Hofr. *Hausmann*, dass dieses Fossil eine Varietät des von *Klaproth* untersuchten Blau-Eisensteins sey, schon zur Genüge bestätigt. Um indessen diese Meinung noch vollends ausser allem Zweifel zu setzen, wurde von dem Hofr. *Stromeyer* auch dieses letztere Fossil noch einer Analyse unterworfen, wozu er durch die Güte des Herrn Professor *Weiss* in Berlin unlängst in Stand gesetzt worden war.

Die mit diesem Fossil angestellte Untersuchung ergab nun vollends die vollkommenste Identität beider Mineralkörper, denn dasselbe zeigte nicht nur genau dasselbe Verhalten im Feuer und gegen die Säuren und Alkalien, wie der asbestartige Krokydolith, sondern fand sich auch genau aus denselben Bestandtheilen und in demselben Mengenverhältniss unter einander verbunden, zusammengesetzt.

Aus 100 Theilen desselben wurden nämlich erhalten:

Kieselerde	51,64
Eisenoxydul	34,38
Manganoxyd . . .	0,02
Magnesia	2,64
Kalk	0,05
Natron	7,11
Wasser	4,01
	99,85

Eine *faserige* Abänderung vom Krokydolith, die sich durch mehrere Merkmale von der Africanischen Varietät unterscheidet, hat der Hofr. *Hausmann* im Norwegischen Zirkonsyenite aufgefunden. Sie ist unvollkommen, theils gleich-, theils auseinander und durcheinander laufend faserig. Faserbündel lassen sich von einander ablösen; sie haben aber bei weitem nicht die Theilbarkeit, wie bei der asbestartigen Varietät. Das Fossil ist von lavendelblauer Farbe, die einerseits in das Schwärzliche, andererseits in das Grünliche sich zieht. Es ist inwendig seidenartig schimmernd und undurchsichtig. Das specifische Gewicht wurde, bei einer Temperatur des Wassers von 15° R. durch eine Wägung = 3,393, durch eine andere = 3,394, also etwas höher als bei den Africanischen Abänderungen gefunden, welches vermuthlich von einem andern, mit dem faserigen Krokydolith innig verwachsenen Mineralkörper herrührt. In der Härte stimmt diese Varietät mit der asbestartigen überein. Sie ist sehr schwer zersprengbar, mager anzufühlen und hängt schwach an der Zunge. Das Verhalten im Feuer ist mit dem der Africanischen Abänderungen vollkommen übereinstimmend.

Mit diesem Fossil kommt ein blätteriges Mineral verwachsen vor, welches sich durch seinen lebhaften Glanz bemerklich macht und an Stellen, wo es reiner ausgesondert ist, bald lauch- bald schwärzlich-grün erscheint. Es hat zwei ausgezeichnete Blätterdurchgänge, die rechtwinklich einander schneiden. Ausserdem scheinen noch zwei schiefwinkliche vorhanden zu seyn. Die Spaltungsflächen sind stark glänzend, von einem zwischen Glas- und Perl-

mutterartigem das Mittel haltenden Glanze. Das Mineral ist durchscheinend, ritzt Apatit und schmelzt vor dem Löthrohre sehr leicht zu einem anfangs rothbraunen, später schwarz und dem Magnete folgsam werdenden Glase. Diess Fossil scheint mit *Amphibol* oder *Pyroxen* verwandt zu seyn; aber die innige Verbindung mit dem Krokydolith gestattet keine Entscheidung über seine wahre Natur.

Jene faserige Abänderung des Krokydoliths, die von dem verstorbenen *Schumacher* in dem Verzeichnisse der Norwegischen Mineralien S. 139 als *blaue Eisenerde* mit aufgeführt zu seyn scheint, kommt im Zirkonsyenite von *Stavern* im südlichen Norwegen, zwischen fleischrothem Feldspath, zugleich mit Titaneisen, eingewachsen, vor.

Einen Uebergang von dem *faserigen Krokydolith* aus Norwegen zu dem *dichten* aus Südafrica bildet eine in *Grönland* sich findende Abänderung, die der Hofr. *Hausmann* unter mehreren Grönländischen Fossilien durch die Güte des verstorbenen Etatsraths *Tonder Lund* in Kopenhagen erhielt. Diese ist unvollkommen, kurz- und durcheinander laufend faserig, dem Unebenen genähert. Sie hat eine dunkel-lavendelblaue Farbe, ist inwendig matt, undurchsichtig, sehr schwer zersprengbar, an der Zunge hängend. Das specifische Gewicht = 3,220. Die Härte wie bei den anderen Varietäten und ebenso das Verhalten im Feuer. Das Stück, welches der Hofr. *Hausmann* besitzt, ist unbestimmt eckig, auswendig zum Theil löcherig und zeigt an einigen Stellen Spuren von weissem Feldspath. Da in Grönland Zirkonsyenit vorkommt, so ist es möglich, dass diese Gebirgsart dort, wie im südlichen Norwegen, das Muttergestein des Krokydoliths ausmacht.

Zu dieser Mineralsubstanz scheint auch das lavendelblaue, unvollkommen faserige, mit *Saphirquarz* zusammen brechende Fossil von *Golling* im *Salzburgischen* zu gehören, welches von dem Hr. Geheimenrath Ritter von *Leonhard* unter dem Namen von *faserigen Siderit* beschrieben worden. Es schmelzt zwar etwas schwerer als die anderen Abänderungen, welches vielleicht von innig beigemeng-

tem Quarze herrührt, verhält sich aber übrigens im Feuer wie jene, und steht im Aeussern dem faserigen Krokydolith aus Norwegen am nächsten.

Auch ist es nicht unwahrscheinlich, dass ein lavendelblauer Anflug, der zuweilen an Gebirgsarten sich zeigt, welche Hornblende enthalten, z. B. an dem körnigen Hornblendegestein vom *Kjernerud*-Wasser unweit *Kongsberg* in Norwegen, eine *erdige* Abänderung des Krokydoliths ist. Dass dieser Anflug keine Phosphorsäure enthält und daher nicht *Blaueisenerde* ist, hat eine von dem Herrn Hofrath *Stromeyer* damit vorgenommene chemische Prüfung erwiesen.

Sollte der *asbestartige Krokydolith* aus Südafrica in grösserer Menge zu erhalten seyn, so würde man wegen der Eigenschaft, in die feinsten Fäden von verhältnissmässig ausgezeichneter Festigkeit sich sehr leicht zertheilen zu lassen, vielleicht nützliche Anwendungen, z. B. zu Fadenkreuzen in Teleskopen, davon machen können.

---

2. *Analyse des Titaneisens von Egersund,*

von

Prof. Dr. *Fr. v. Kobell* in München.

Nachdem ich mich durch mehrfache Versuche überzeugt hatte, dass man durch die Präcipitation mit kohlensaurem Kalk auf eine sehr genügende Weise die Oxyde des Eisens von einander trennen könne, und dass ausser dem Eisenoxyd auch Kieselerde, Thonerde und Zirkonerde gefällt werden, versuchte ich auch auf diesem Wege die Scheidung der Eisenoxyde und der Titansäure und ich glaube, dass der angewandten Methode einige Vorzüge vor anderen zukommen.

Ich wählte zur Analyse das Titaneisen von Egersund, welches erst kürzlich der Gegenstand sorgfältiger Untersuchungen von *H. Rose* und *Mosander* gewesen ist, deren Resultate jedoch nicht übereinstimmen.

Die Art, wie ich verfuhr, ist kürzlich folgende:

25 Gran des geschlemmten Pulvers wurden in einem

Glaskolben mit etwas kohlensaurem Kalk gemengt, mit concentrirter Salzsäure übergossen und in der Wärme aufgelöst. Die Auflösung erfolgte bis auf einen kleinen Theil des gröbern Pulvers, welches unverändert zurückblieb.

Es wurde nun die freie Säure zum Theile mit Kalilauge gesättigt, und dann kohlensaurer Kalk in kleinen Portionen so lange eingetragen, bis kein Brausen mehr wahrzunehmen war.*) Es hatte sich ein starker Präcipitat von Eisenoxyd und Titansäure gebildet. Dieser Präcipitat wurde mit heissem ausgekochten Wasser in einem Cylinderglas übergossen, worin er sich schnell senkte. Die klare Flüssigkeit wurde abgegossen und auf diese Weise der Niederschlag von der Auflösung des Eisenoxyduls getrennt, ohne dass Filtriren nothwendig gewesen wäre.

Während des Auswaschens wurden die Gefässe mit Glastafeln bedeckt. Die Auflösung, welche das Eisenoxydul enthielt, wurde zu einem kleinen Volumen eingedampft, durch Zusatz von Salpetersäure das Eisen auf das Maximum der Oxydation gebracht und dann mit Aetzammonium gefällt. Es erwies sich bei einer weitern Untersuchung als rein und frei von Titansäure.

Der Präcipitat der Titansäure mit Eisenoxyde, welcher auch den überschüssig zugesetzten kohlensauern Kalk enthielt, wurde mit Salzsäure übergossen und in einer Schale bei gelinder Wärme aufgelöst. Dabei blieb das unzersetzte Pulver des Titaneisens zurück, welches gewogen wurde. Die Auflösung, welche kaum merklich trübe war, von einer kleinen Menge sich ausscheidender Titansäure, wurde in ein Cylinderglas gegossen und ein anhaltender Strom von Schwefelwasserstoffgas hinein geleitet. Es präcipitirte sich Schwefel. Als anzunehmen war, dass alles enthaltene Eisenoxyd auf das Minimum der Oxydation gebracht sey, wurde die Flüssigkeit mit dem Schwefel in einen Glaskolben von passender Grösse gegossen, darin ei-

*) Es ist nothwendig, einen Ueberschuss von kohlensaurem Kalke zuzusetzen, und wenn kein Brausen mehr entsteht, die Flüssigkeit noch einige Mal umzuschütteln.

nige Mal aufgekocht, und dann so lange in gelinder Wärme stehen gelassen, bis alles freie Schwefelwasserstoffgas ausgetrieden war. Dabei fiel eine Portion Titansäure nieder. Hierauf wurde wie im Anfange der Analyse verfahren und mit kohlensaurem Kalke präcipitirt. Das Eisenoxydul blieb aufgelöst, die Titansäure fiel nieder.

Die Auflösung wurde mit Salpetersäure oxydirt und das Eisenoxyd mit Aetzammonium gefällt. Vor dem Löthrohre verrieth es schwache Spuren von Titansäure, löste sich aber leicht und vollkommen in Salzsäure auf und die verdünnte Auflösung fällte bei längerer Digestion in der Wärme keine Titansäure.

Der oben erhaltene Präcipitat der Titansäure wurde mit dem überschüssigen kohlensauren Kalk in Salzsäure aufgelösst. Dabei entwickelte sich ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoffgas. Dieses ist ein Beweis, dass vor der letzten Präcipitation der Titansäure nicht alles Schwefelwasserstoffgas war ausgetrieben worden. Es fällt nämlich, wenn die Präcipitation mit kohlensaurem Kalke bei vorhandener Hydrothionsäure gemacht wird, eine kleine Quantität von Schwefeleisen nieder.

Aus der Auflösung wurde die Titansäure mit Aetzammonium gefällt, geglüht und gewogen. Sie hatte eine braune Farbe und Salzsäure zog noch etwas Eisenoxyd aus.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate der Analyse für 100 Theile berechnet, sind folgende:

		Sauerstoffgehalt.
Titansäure . . .	43,24 . . .	17,17
Eisenoxyd . . .	28,66 . . .	8,78
Eisenoxydul . .	27,91	6,35
	99,81	

Die Resultate, welche *Mosander* *) und *H. Rose* **) von demselben Mineral erhielten, sind:

*) *Poggendorff's* Annalen B. XIX. St. 2. S. 211.

**) Ebend. B. XV. St. 2. S. 276.

	nach Mosander			nach Rose.
Titansäure	39,04	42,57	41,08	43,73
Eisenoxyd	29,16	23,21	25,93	42,70
Eisenoxydul	27,23	29,27	29,04	13,57
Manganoxydul	0,21	——	——	100,00
Talkerde	2,30	1,22	1,94	
Kalk	0,96	0,50	0,49	
Ceroxyd und Yttererde	——	——	0,58	
Chromoxydul	0,12	0,33	——	
Kieselerde	0,31	1,65	0,07	
	99,33	98,75	99,13	

Mosander bestimmte die Eisenoxyde, indem er die gewogene Probe in einem Strom von Wasserstoffgas glühte und so das Eisen reducirte. Der Gewichtsverlust gab die Menge des Sauerstoffs an.

H. Rose bestimmte die Menge des Eisenoxyds aus der Menge von Schwefel, welcher bei der Desoxydation desselben durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden wurde, die Menge des Eisenoxyduls aber aus der Menge von Gold, welches bei Zusatz von Natriumgoldchlorid reducirt wurde. Meine Analyse stimmt im Wesentlichen mit der ersten Analyse von *Mosander* überein, welche auch in sofern mehr Vertrauen vor der von *H. Rose* verdient, als die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Eisenoxyde nach der Methode des letztern durch mancherlei Umstände unsicher werden kann.

Eine genaue Formel lässt sich aus dem erhaltenen Resultate nicht wohl berechnen, weil kaum zu bezweifeln ist, dass das Mineral durch Einmengungen verunreinigt sey, wie dieses auch aus den übrigen Analysen von *Mosander* hervorgeht.

Mosander selbst hält die von ihm analysirten Arten von Titaneisen, nämlich den Ilmenit, das krystallisirte Titaneisen von Arendal und das von Egersund für Gemenge von $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\,\ddot{\mathrm{T}}$ mit $\ddot{\overline{\mathrm{F}}}$, und $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$, $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}$, $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\,\ddot{\mathrm{T}}\mathrm{i}$.

Mir scheint indessen, dass man für diese Mineralien, welche wahrscheinlich drei verschiedene Species bilden, auch Formeln geben kann, wobei nicht nothwendig ist, so

grosse Quantitäten von Eisenoxyd, wie sie hier vorkommen*), als veränderliche Einmengungen zu betrachten, wiewohl sie deren theilweise enthalten.

Diese Formeln sind:
für das Titaneisen von Arendal

$$\ddot{\overline{Fe}} + \dot{Fe}\,\ddot{Ti}$$

für das Titaneisen von Egersund

$$\ddot{\overline{Fe}} + 3\,\dot{Fe}\,\ddot{Ti} \text{ (gemengt mit etwas } \ddot{\overline{Fe}} \text{ und } \ddot{Ti})$$

für den Ilmenit

$$\ddot{\overline{Fe}} + 6\,\dot{Fe}\,\ddot{Ti} \text{ (gemengt mit etwas } \dot{Fe}\,\ddot{Ti}).$$

Ich hoffe durch die Analyse des Titaneisens von *Gastein* (axotomes Eisenerz von *Mohs*), mit welcher ich gegenwärtig beschäftigt bin, vielleicht mehr Aufschluss über ähnliche Verbindungen erhalten zu können.

---

3. *Prüfung und Analyse eines Eisenerzes* (*Titaneisens*), *aus den Umgebungen von Baltimore*,

von

*T. G. Clemson.***)

Nach den (durch Herrn *Warden*) erhaltenen Stufen zu urtheilen, scheint dieses Mineral mit einem granitartigen Schiefer vereint vorzukommen. Es erscheint in amorphen Massen mit parallelen Zerklüftungen. Die äussere Oberfläche ist von röthlich brauner Farbe, dem Eisenoxyd ähnlich; im Innern ist es hellgrau, von der Textur des Eisens und zeigt hier und da Spuren von Krystallisation. Es zieht kleine Eisentheile schwach an, und besitzt eine sehr geringe Polarität. Das specifische Gewicht ist = 4,9.

Folgender Versuch wurde mit einer Probe angestellt, welche frei von Gangart zu seyn schien. Das Pulver war

*) Im Ilmenit ohngefähr 11, im Titaneisen von Arendal 54 p. C. *K.*

**) Aus *Silliman's americ. Journ.* V. XVII. S. 42. übers. v. *Duflos.* — Im Zusammenhange mit dem vorigen Aufsatz erschien diese Notiz nicht ganz ohne Interesse, obwohl die Untersuchung nur unvollständig und den Resultaten allerdings keine grosse Schärfe zu gewähren im Stand ist. *D. H.*

schwarz, mit einem Strich in Roth, was die Gegenwart des Eisenoxyds anzeigte.

In geschlossenen Gefässen erhitzt, giebt es keinen merklichen Gewichtsverlust zu erkennen. — *Zwanzig* Gran dieses Minerals wurden mit *zehn* Gran Kaolin (kieselsaure Alaunerde) und *sieben* Gran kohlensaurem Kalke gemischt. Diese Mischung wurde in einem Tiegel der stärksten Hitze eines Windofens ausgesetzt. Das Resultat dieses Versuches war ein Korn und Schlacken, welche beide zusammen 29,62 Gr. wogen. Die Schlacken waren mit einer dünnen metallischen Lage von kupferröthlichem Ansehen überzogen, was die Gegenwart des Titanoxydes charakterisirt. Das Innere der Schlacken war salpeterartig, schwarz und undurchsichtig. Das Eisen war weiss, und besass gute Eigenschaften. Es wog 12 Gr.

Gewicht des Korns und der Schlacken „ „ „ „		29,62
Zehn Gr. Kaolin, calcinirt „ „ „ „ „ „	10,	
Sieben Gr. kohlens. Kalk „ „ „ „ „ „	3,94	
Zwanzig Gr. des Minerals „ „ „ „ „ „	20,	
	33,94	33,94
Sauerstoff „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „		4,32

13,94 entsprechen der Menge des zugesetzten Kaolins und Kalkes. Nun wiegen die Schlacken 17,62; folglich haben Kaolin und Kalk an Gewicht zugenommen = 3,68.

Betrachten wir diese Zunahme als Titanoxyd, so würde die Zusammensetzung des Minerals in 100 Theilen seyn:

Eisen	60
Sauerstoff	21,60
Titanoxyd	18,40
	100.

Analyse. — *Fünf* Gran desselben Minerals, in ein unfühlbares Pulver verwandelt, wurden mit concentrirter, siedender Schwefelsäure behandelt. Die Lösung wurde zur Trockene abgedampft, durch Wasser wieder aufgenommen und filtrirt; der ungelöste Rückstand wog 0,1. Dieser Rückstand gab vor dem Löthrohre kein Anzeichen von Titanoxyd. Zu der filtrirten Auflösung wurden nach ein ander Weinsteinsäure und Ammoniak zugesetzt, bis

letzteres keinen Niederschlag weiter bewirkte. Alsdann wurde Hydrothion-Ammoniak im geringern Ueberschusse zugesetzt, das Hydrothion-Eisen durch Filtration geschieden, und die Lösung zur Trockene verdampft; der calcinirte Rückstand lieferte 0,95 Titanoxyd. Dieses Mineral kann demnach in 100 Theilen als folgendermassen zusammengesetzt betrachtet werden:

Eisen „ „ „ „ „	60
Titanoxyd „ „ „	19
Kieselerde „ „ „	2
Sauerstoff „ „ „ „	19.

Diese Sauerstoffmenge ist nicht genau, denn das Eisen enthält eine unbestimmte Menge Kohle.

---

4. *Ueber Reinigung der Bleiglätte vom Kupferoxyd, über Darstellung des kohlensauren Ammoniaks auf nassem Wege und über das Verhalten desselben zum Kupferoxyde,*

vom

Prof. *Gustav Bischof* in Bonn.

Ein benachbarter Fabrikant ersuchte mich vor mehreren Jahren, wo möglich ein einfaches, im Grossen leicht ausführbares, Mittel ausfindig zu machen, die Bleiglätte vom Kupfer zu reinigen, ohne sie aber an eine Säure zu binden. Zunächst stellte ich Versuche mit Urin, als demjenigen Material an, welches das wohlfeilste kohlensaure Ammoniak liefert.

1. Versuch. 200 Gran kupferhaltige Bleiglätte wurden mit Urin übergossen, und blieben auf dem Ofen bei mässiger Wärme stehen. Nach ungefähr 8 Tagen war der Urin ganz eingetrockenet. Die Masse wurde mit Wasser aufgeweicht und sorgfältig ausgewaschen. Etwas von dieser Bleiglätte in Essigsäure aufgelöst, lieferte eine fast farblose Auflösung, und Aetzammoniak im Ueberflusse zugesetzt brachte eine kaum merkliche blaue Färbung hervor.

Da dieser Versuch mit ungeschlämmter Glätte unternommen worden; dennoch aber die Scheidung des Kupfers durch Urin zu gelingen schien: so wiederholte ich den Versuch mit geschlämmter Glätte.

2. Versuch. Eine Portion geschlämmter Glätte mit Urin übergossen und über Nacht auf dem warmen Stubenofen stehen gelassen, zeigte nach Abgiessen des Urins, Auswaschen der Glätte und Auflösen in Essigsäure durch Aetzammoniak keinen Kupfergehalt mehr.

3. Versuch. Eine Portion geschlämmter Glätte blieb, mit frisch gelassenem Urin übergossen, drei Tage lang in gewöhnlicher Temperatur stehen. Ein Theil dieser wohl ausgewaschenen Glätte wurde in Essigsäure aufgelöst.

Ein Theil dieser Auflösung mit Aetzammoniak übergossen, wurde auch nicht im Mindesten blau gefärbt. Ein anderer Theil derselben durch Schwefelsäure zersetzt, und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Cyaneisenkalium versetzt, gab nur eine etwas ins Grünliche schielende Flüssigkeit, ohne allen Stich ins Rothbraune.

Der abgegossene Urin mit Schwefelsäure neutralisirt und Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet, färbte sich etwas bräunlich. Es hatte sich also wirklich Kupfer darin aufgelöst. Beim Filtriren dieses abgegossenen Urins sammelte sich auf dem Filtrum etwas Glätte. Diese wurde nur wenig ausgewaschen, und dann in Essigsäure aufgelöst. Die Auflösung schielte etwas ins Grünliche, ohne aber durch obige Reagentien einen Kupfergehalt anzuzeigen. Es scheint daher, dass der beim unvollständigen Auswaschen zurückbleibende Urin dieses veranlasst.

Mehrere weitere Versuche, welche ich hier nicht im Einzelnen anführen will, zeigten ungünstige Resultate. Die mit frischem, oder mit schon halb verfaultem oder mit destillirtem Urin behandelte Bleiglätte zeigte sich hierin stets noch kupferhaltig. Auf jeden Fall ist der Urin ein unsicheres Mittel zur völligen Reinigung der Glätte vom Kupfer, und ich möchte ihn daher nicht zur Anwendung im Grossen empfehlen.

Obgleich die Aufforderung des Fabrikanten nicht dahin gerichtet war, die Glätte vom Kupfer durch Auflösen in einer Säure und durch nachherige Scheidung zu reinigen: so wollte ich doch bei dieser Gelegenheit die Bedingungen kennen lernen, unter denen das Kupfer aus der essigsauren Auflösung durch Blei gefällt wird: ein Verfahren, dessen sich bekanntlich die Bleizucker-Fabrikanten bedienen, um den Bleizucker kupferfrei darzustellen.

4. Versuch. Bleiglätte wurde in Essigsäure aufgelöst, so dass die Säure vorschlug. Die Auflösung war ziemlich grün. Eine Bleistange in die Auflösung gestellt und letztere anhaltend gekocht, schlug *alles* Kupfer metallisch nieder; denn die abfiltrirte Flüssigkeit zeigte mit Aetzammoniak und selbst mit Cyaneisenkalium nicht die mindeste Reaction auf Kupfer.

5. Versuch. In ein Glas wurde eine Bleiplatte gelegt, Bleiglätte darauf gebracht und Essigsäure darüber gegossen. Das Glas wurde auf den Stubenofen gestellt. Die Essigsäure hatte sich ganz mit Bleiglätte gesättigt: so dass Lackmus nicht mehr geröthet wurde; allein die Auflösung war grün. Die Bleiplatte hatte also die Auflösung des Kupfers nicht verhindert.

6. Versuch. Verdünnte Essigsäure wurde in einem Glase zum Sieden gebracht, in welchem eine Bleistange stand, und hierauf so viel Bleiglätte zugesetzt, als sich auflöste. Die abfiltrirte, Lackmus nicht röthende, Auflösung war aber grün gefärbt, und selbst als dieselbe längere Zeit hindurch über einer Bleistange gekocht wurde, blieb sie doch grün. Nur über Nacht auf dem temperirten Stubenofen stehend, überzog sich das Blei mit einer Kupferhaut. Die abfiltrirte Lösung färbte sich mit Aetzammoniak kaum merklich blau, und nachdem das Bleioxyd durch Schwefelsäure gefällt worden, brachte Cyaneisenkalium blos eine hellbläuliche Färbung hervor.

7. Versuch. Eine andere Portion einer kupferhaltigen essigsauren Bleiauflösung mit überschüssiger Essigsäure ebenfalls mit einer Bleistange auf dem temperirten

Stubenofen nur einige Stunden stehend, war ganz entfärbt worden.

Aus den Versuchen 4—7 folgt demnach, dass Blei das Kupfer aus der essigsauren Bleiauflösung vollständig und ziemlich schnell niederschlägt, wenn überschüssige Säure vorhanden ist; schwieriger aber und auch in längerer Zeit nicht ganz vollständig, wenn keine freie Säure vorhanden ist.

Ich versuchte nun, die Scheidung des Kupfers aus der Bleiglätte durch reines und kohlensaures Ammoniak zu bewirken.

8. Versuch. Bleiglätte mit starkem Aetzammoniak übergossen blieb über Nacht stehen. Den andern Tag war das Ammoniak stark blau geworden. Als aber die ausgewaschene Bleiglätte in Essigsäure aufgelöst wurde, färbte sich die Auflösung noch bedeutend grün. Das Ammoniak hatte demnach nicht alles Kupfer ausgezogen.

9. Versuch. Aetzammoniak wiederholt über geschlämmter Bleiglätte digerirt, entzieht ihr ebenfalls nicht alles Kupfer; denn die essigsaure Auflösung war immer noch grün, und färbte sich durch Aetzammoniak stark blau.

10. Versuch. Wässeriges kohlensaures Ammoniak hingegen über geschlämmter Glätte digerirt, entzieht ihr *alles* Kupfer, so dass selbst die empfindlichsten Reagentien dieses Metall nicht mehr anzeigen. Selbst in der Kälte über Nacht darüber stehend, zieht das wässerige kohlensaure Ammoniak alles Kupfer aus.

Ich suchte nun Mittel auf, das Kupfer aus der ammoniakalischen Auflösung wieder abzuscheiden, ohne von dem Auflösungsmittel viel zu verlieren. Ich führe hier nur diejenigen Mittel an, welche günstige Resultate gaben.

11. Versuch. Das Kupfer wurde aus der ammoniakalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Als hierauf die Flüssigkeit auf frische Bleiglätte gegossen wurde, färbte sie sich bald blaugrün, und nach drei Tagen wurde sie abgegossen, und der Rückstand sorgfältigst ausgewaschen. Mit Essigsäure gab sie eine farblose

Auflösung, die durch Ammoniak nicht im Mindesten blau gefärbt wurde.

Es folgt hieraus; dass durch kohlensaures Ammoniak das Kupfer aus der geschlämmten Glätte vollständig ausgezogen wird, und nachdem das aufgelöste Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt worden, kann das kohlensaure Ammoniak abermals zur Scheidung des Kupfers gebraucht werden, und so fort, wobei also jedesmal nur der verlorene Theil des Scheidungsmittels wieder zu ersetzen ist.

Da die Abscheidung des Kupfers aus der ammoniakalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas im Grossen mit Umständen verknüpft ist: so stellte ich noch folgende Versuche an.

12. Versuch. 180 Gran geschlämmter Bleiglätte wurden mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen und blieben ungefähr eine halbe Stunde stehen. Nachdem sich die Flüssigkeit stark blau gefärbt hatte, wurde sie abgegossen, und aus einer Glasretorte destillirt. Bald nach dem Sieden verschwand die blaue Farbe der Flüssigkeit, sie trübte sich, und ein grünes Pulver (kohlensaures Kupferoxyd?) schied sich ab. Nachdem bis zur Trockene destillirt worden, blieb dieses Pulver zurück, und alles kohlensaure Ammoniak hatte sich mit dem Wasser verflüchtigt. Das Destillat war ganz farblos, und entzog einer neuen Quantität Bleiglätte ebenfalls das Kupfer.

13. Versuch. 200 Gran geschlämmte Bleiglätte wurde auf dieselbe Weise mit 20 Gran in Wasser gelöstem kohlensauren Ammoniak behandelt. Als beim Destilliren der ammoniakalischen Kupferlösung die Abscheidung des grünen Pulvers eingetreten war, wurde die Destillation unterbrochen, und die rückständige Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat war ganz farblos, und reagirte nur noch schwach auf Curcumepapier. Auf dem Filtrum blieb ein schön grünes Pulver zurück.

Das Destillat wurde in einer Vorlage aufgefangen, in welcher sich 200 Gran geschlämmte Glätte befanden, und nachher wurde auch das Filtrat hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich bald blau. Sie wurde abfiltrirt und aber-

mals destillirt. Nachdem die Flüssigkeit in der Retorte sich getrübt hatte, wurde das Sieden noch einige Zeit fortgesetzt, und dann filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte keinen ammoniakalischen Geschmack, reagirte kaum auf Curcumepapier und trübte nicht die Lösung von Chlorcalcium.

14. Versuch. Eine willkürliche Menge kohlensaures Ammoniak wurde in Wasser gelöst und Kupferoxyd zugesetzt, bis die Flüssigkeit tief blau geworden war. Die abfiltrirte blaue Flüssigkeit wurde destillirt, bis sie farblos geworden zu seyn schien. Hierauf unterbrach ich die Destillation und filtrirte den Rückstand. Es blieb ein dunkelbraunes, fast schwarzes Pulver auf dem Filtrum zurück. Allein die filtrirte Flüssigkeit war noch etwas blau gefärbt. Es wurde daher noch ein Theil abdestillirt, bis sie ganz farblos geworden war, und abermals filtrirt.

Das Gewicht der rückständigen Flüssigkeit war 420 Gr., und das des Destillats 490 Gr. Es musste daher von der ganzen Flüssigkeit etwas mehr, als die Hälfte abdestillirt werden, ehe der Rückstand ganz farblos geworden war. Der Rückstand hatte keinen ammoniakalischen Geruch, bräunte Curcume nur wenig, reagirte nur wenig auf salpetersaures Quecksilberoxydul und auf Chlorcalcium. Mit einem Tropfen Essigsäure versetzt, und Kaliumeisencyanür zugesetzt, zeigte sich eine kaum merkliche röthlichbraune Färbung.

Dass übrigens das Verhältniss der abdestillirten Flüssigkeit theils von der Menge des aufgelösten Kupferoxydes, theils von der Concentration der Auflösung abhängt, leuchtet von selbst ein.

Da sich, wie die vorstehenden Versuche zeigen, das zur Abscheidung des Kupfers aus der Glätte gebrauchte kohlensaure Ammoniak sehr einfach wieder gewinnen lässt, und das Kupfer noch obendrein als Nebenproduct erhalten wird: so kann von dieser Scheidungsmethode im Grossen vortheilhafter Gebrauch gemacht werden.*)

*) In manchen Fällen könnte man selbst bei analytischen Arbeiten, die Abscheidung des Kupferoxyds aus seiner Auflösung

15. Versuch. Um im Kleinen auszumitteln, wie viel von dem kohlensauren Ammoniak durch einmalige Destillation der ammoniakalischen Kupferauflösung verloren gehe, wurden 50 Gran trockenes kohlensaures Ammoniak in Wasser gelöst und durch Chlorbaryum zersetzt. Der kohlensaure Baryt fiel mit Aufbrausen nieder. Der ausgewaschene und geglühte Niederschlag betrug 63,57 Gran.*)

Nun wurden ebenfalls 100 Gran kohlensaures Ammoniak in Wasser aufgelöst und Kupferoxyd zugesetzt. Da diess in einem mit einem Stöpsel verschlossenen Glas in gelinder Digestionswärme geschah, wobei aber der Stöpsel herausgeworfen wurde: so mag wohl etwas kohlensaures Ammoniak durch Verdunstung verloren gegangen seyn. Die blaue Flüssigkeit wurde klar abgegossen, der Rückstand noch mit Wasser ausgewaschen und beide Flüssigkeiten so lange destillirt, als der Rückstand noch alkalisch reagirte. Das Destillat wurde hierauf ebenfalls durch Chlorbaryum zersetzt. Der Niederschlag betrug 114,4 Gran. Da im vorigen Versuche 2.63,57 = 127,14 Gran kohlensaures Baryt erhalten wurde: so fand mithin ein Verlust von 12,74 Gr., oder 10 p. C. an kohlensaurem Ammoniak Statt.

Was die Darstellung des kohlensauren Ammoniaks betrifft: so fand ich, dass Salmiak und Kreide einander nicht blos auf trockenem Wege durch Sublimation, sondern auch

---

in kohlensaurem Ammoniak durch Destillation bewirken, statt das Kupferoxyd durch Aetzkali zu fällen nach *Berzelius*. (Vgl. dieser Zeitschrift N. R. B. II. S. 173 Anm.) *B.*

*) In 63,57 Gran kohlensaurem Baryt sind 14,203 Gr. Kohlensäure enthalten. Beträgt das während der Fällung entwichene Kohlensäuregas ebenso viel, so ergiebt sich hieraus die Zusammensetzung des kohlensauren Ammoniaks

		oder nach Hunderttheilen
Kohlensäure	28,406	56,812
Ammoniak	21,594	43,188
	50,000	100,000

Dieses stimmt sehr nahe mit *Gay-Lussac's* Bestimmung überein, welcher fand

Kohlensäure	56,02
Ammoniak	43,98
	100,00

auf nassem Wege durch Destillation zersetzen. Die Zersetzung scheint indess nicht vollständig zu erfolgen, so dass zuletzt, wenn der grösste Theil des kohlensauren Ammoniaks mit dem Wasser abdestillirt worden, doch noch Sublimationshitze gegeben werden muss. Ich habe unter andern über 200 Gr. Salmiak und 400 Gr. Kreide 14 Unzen Wasser, welche zu drei verschiedenen Malen zugesetzt wurden, nachdem die Masse jedesmal vorher trocken geworden war, abdestillirt, und doch war der Rückstand noch nicht völlig zerlegt. Die Destillation muss übrigens in einer sehr hohen Retorte vorgenommen werden, weil die Masse leicht übersteigt.*)

Berzelius führt in seinem Lehrbuche der Chemie an**), dass, wenn man in einem Gefässe, welches sogleich verschlossen wird, reines Kupferoxyd mit Aetzammoniak übergiesst, wenig oder nichts vom Oxyd aufgelöst, und das Alkali kaum gefärbt wird; dass aber, wenn nur ein einziger Tropfen eines Ammoniaksalzes, z. B. von kohlensaurem Ammoniak zugesetzt, und geschüttelt wird, die Flüssigkeit augenblicklich eine tief blaue Farbe annimmt, die bis zur Undurchsichtigkeit übergeht. „Dieses scheint zu beweisen," sagt *Berzelius*, „dass das, was man gemeiniglich als eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak angesehen hat, hauptsächlich Auflösungen von basischen Doppelsalzen in Ammoniak gewesen sind." Um dieses näher aufzuklären, stellte ich noch folgende Versuche an:

16. Versuch. 100 Gran doppeltkohlensaures Ammoniak wurden in einer Stöpselflasche in 3 Unzen Wasser aufgelöst und Kupferoxydhydrat, das durch Fällung des Kupfer-

*) Die Zersetzung des Salmiaks durch Kreide in der Siedhitze eignet sich für einen interessanten Collegien-Versuch, um die Umkehrung der Verwandtschaften bei Temperatur-Veränderungen zu zeigen. Bringt man nämlich in eine kleine Retorte Salmiak, Kreide und Wasser, und erhitzt bis zum Sieden, so destillirt kohlensaures Ammoniak mit dem Wasser. Löst man nun das rückständige Chlorcalcium in Wasser und setzt das Destillat hinzu, so zersetzen sich beide wieder in kohlensauren Kalk und Salmiak.

**) S. auch diese Zeitschr. N. R. B. II. 171. *B.*

vitriols mit Aetzkali erhalten worden, in Ueberfluss zugesetzt. Nach öftern Umschütteln wurde bei 14° R. filtrirt, und das überschüssige Kupferoxydhydrat gesammelt. Die tief blaue Auflösung wurde auf die angegebene Weise destillirt, bis sich kein kohlensaures Ammoniak mehr entwickelte. Das Kupfer fiel schmutziggrün nieder, und nur oben in der Retorte, wo die Flüssigkeit gestanden hatte, zeigte sich eine sehr geringe Menge braunes Kupferoxyd. Das gefällte Kupfer haftete so fest an der Retorte, dass es sich nicht mit Wasser herausspülen liess.*) Salzsäure löste es unter Aufbrausen. Es war also kohlensaures Kupferoxyd. Durch Aetzkali gefällt, betrug es 17,03 Gr. 100 Gr. kohlensaures Ammoniak hatten also 17,03 Gr. Kupferoxyd aufgelöst. Dasjenige Kupferoxydhydrat, welches sich nicht aufgelöst hatte, war grün und brauste mit Säuren. Es war also ebenfalls kohlensaures Kupferoxyd. Es enthielt aber auch noch kohlensaures Ammoniak; denn als etwas davon in einer Retorte mit Wasser übergossen destillirt, und das Destillat in einer Auflösung von Chlorcalcium aufgefangen wurde, trübte sich das letztere etwas, und es überzog ein weisser Sublimat den Hals der Retorte, der sich in Salzsäure unter Gasentwickelung auflöste. Das unaufgelöste Kupferoxydhydrat schien also eigentlich ein Doppelsalz aus kohlensaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Ammoniak gewesen zu seyn.

Bei der Behandlung des Kupferoxydhydrats mit doppelt kohlensaurem Ammoniak scheinen sich also zwei Doppelsalze aus Kohlensäure, Kupferoxyd und Ammoniak zu bilden, wovon das eine in Wasser auflöslich ist, in der Siedhitze aber in sich verflüchtigendes kohlensaures Ammoniak und in zurückbleibendes kohlensaures Kupferoxyd zersetzt wird, das andere aber in Wasser unlöslich ist, jedoch mit Wasser übergossen in der Siedhitze ebenfalls zersetzt wird. Ich habe es versäumt, die Zusammensetzung

---

*) Das von dem niedergeschlagenen Kupferoxydhydrat abfiltrirte Wasser mit einem Tropfen Salzsäure und Blutlauge versetzt, zeigte eine eben noch wahrnehmbare rothbraune Färbung. *B.*

dieser beiden Doppelsalze auszumitteln, (denn die obige Bestimmung reicht natürlich hierzu nicht hin) behalte mir dieses aber für ein anderes Mal vor.

Dass das kohlensaure Ammoniak weniger auflösend auf das Kupferoxyd wie auf das Kupferoxydhydrat wirkt, zeigt der folgende Versuch.

17. Versuch. 100 Gran doppelt kohlensaures Ammoniak wurden wiederum in 3 Unzen Wasser aufgelöst, Kupferoxyd, das durch Erhitzen des Kupferoxydhydrats erhalten worden, im Ueberflusse zugesetzt, und über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen wurde die blaue Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat durch Destillation zersetzt. Als sich kein kohlensaures Ammoniak mehr entwickelte, blieb die Flüssigkeit in der Retorte wasserklar zurück, und zeigte, mit einem Tropfen Säure und Blutlauge versetzt, nicht die geringste rothbraune Färbung. Die Ausscheidung des Kupfers erfolgte diessmal sogleich als braunes Kupferoxyd. Dasselbe wurde aus der Retorte herausgespült und auf einem Filtrum gesammelt. Was an dem Glase festhing, wurde mit Salzsäure herausgenommen, wobei kein Aufbrausen zu bemerken war, mit Aetzkali das Kupfer gefällt, und zu dem vorigen hinzugefügt. Das Gewicht des Kupferoxydes war 2,38 Gran. 100 Gr. kohlensaures Ammoniak hatten also diesmal nur 2,38 Gr. Kupferoxyd aufgenommen.

Es scheint daher bei der Behandlung des Kupferoxydes mit wässerigem kohlensauren Ammoniak jenes als solches in diesem aufgelöst zu werden, ohne dass sich ein eigentliches Doppelsalz bildet.

Auf welche Weise sich Kupferoxydsalze zum kohlensauren Ammoniak verhalten, habe ich durch einen vorläufigen Versuch auszumitteln gesucht. Derselbe muss aber wiederholt werden, um ein genügendes Resultat zu erhalten.

18. Versuch. 100 Gr. krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd wurden in Wasser gelöst und in einzelnen Portionen von 100 Gr. 300 Gr. kohlensaures Ammoniak in wässeriger Lösung zugesetzt. Beim Zusatze der ersten Por-

tion von 100 Gr. fand ein lebhaftes Aufbrausen Statt, nicht aber beim Zusatze der folgenden Portionen. 300 Gr. kohlensaures Ammoniak reichten noch nicht zur vollständigen Wiederauflösung des Kupferoxydhydrats hin. Die abfiltrirte dunkelblaue Auflösung wurde hierauf durch Destillation zersetzt. Nachdem die Auflösung etwas gekocht worden, schied sich das Kupfer als ein braunes Pulver aus, das sehr fest an dem Glas adhärirte. Das Destillat enthielt blos kohlensaures Ammoniak, ohne Schwefelsäure; denn der Niederschlag durch Chlorbaryum löste sich in Essigsäure vollständig wieder auf. Die Destillation musste ich wegen achttägiger Abwesenheit unterbrechen. Als ich die Destillation wieder fortsetzte, war der Kupferniederschlag wieder grün geworden, und die Flüssigkeit war noch tief blau. Bald wurde der Niederschlag wieder braun, und es schied sich immer noch mehr davon ab. Ein Theil des Destillates mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt, gab einen geringen Niederschlag. Es war also doch etwas schwefelsaures Ammoniak mit überdestillirt. Nun unterbrach ich die Destillation und filtrirte die noch kochendheisse Flüssigkeit. Sie lief fast farblos durch. Das Kupferoxyd sass aber so fest an dem Glase, dass es sich durch Umschwenken nicht losreissen liess. Diese Erscheinungen haben mir wenigstens einen Fingerzeig gegeben, was bei dieser gegenseitigen Einwirkung zu erwarten ist, und wie die Versuche angeordnet werden müssen, um genügende Resultate zu erhalten.

Die Resultate dieses Aufsatzes sind:

1) Der Urin ist ein unsicheres Mittel zur Scheidung der Bleiglätte vom Kupferoxyd.

2) Das Blei schlägt das Kupfer aus der essigsauren Auflösung vollständig und ziemlich schnell nieder, wenn überschüssige Säure vorhanden ist; schwieriger aber und auch in längerer Zeit nicht ganz vollständig, wenn keine freie Säure vorhanden ist.

3) Wässeriges kohlensaures Ammoniak entzieht der Bleiglätte alles Kupferoxyd.

4) Durch Destillation der Auflösung des Kupferoxyds

in kohlensaurem Ammoniak bis zu einem gewissen Puncte scheiden sich beide vollständig von einander ab; jenes bleibt zurück, dieses destillirt mit dem Wasser.

5) Das kohlensaure Ammoniak kann daher im Grossen zur Reinigung der Bleiglätte vom Kupferoxyde vortheilhaft angewandt werden. Auch bei analytischen Arbeiten kann man es durch Destillation vom Kupferoxyd abscheiden.

6) Salmiak und Kreide zersetzen sich auch auf nassem Weg in der Siedhitze, aber nicht vollständig.

7) Bei Behandlung des Kupferoxydhydrates mit doppelt kohlensaurem Ammoniak scheinen sich zwei Doppelsalze aus Kohlensäure, Kupferoxyd und Ammoniak zu bilden, wovon das Eine im Wasser löslich ist, in der Siedhitze aber in sich verflüchtigendes kohlensaures Ammoniak und in zurückbleibendes kohlensaures Kupferoxyd zersetzt wird, das Andere aber in Wasser unlöslich ist, jedoch mit Wasser übergossen in der Siedhitze ebenfalls zersetzt wird.

8) Das kohlensaure Ammoniak wirkt weniger auflösend auf das Kupferoxyd, wie auf das Kupferoxydhydrat, und es scheint sich kein eigentliches Doppelsalz dabei zu bilden.

9) Der Reinigung der Bleiglätte vom Kupfer durch kohlensaures Ammoniak kann man sich zweckmässig in den Apotheken zur Darstellung des *Extractum Saturni* und der Bleipflaster bedienen.

---

5. *Ueber die Auflöslichkeit des Chlorbleis im Wasser, in Säuren, in einer Lösung von Chlorcalcium und im Alkohol,*

von

Demselben.

Wenzel, dem wir überhaupt so viele sorgfältige und genaue Versuche verdanken, war wohl der erste, welcher die Auflöslichkeit des Chlorbleis im Wasser bestimmt hat. *)

*) *Lehre von der Verwandtschaft der Körper*. S. 311.

Nach ihm löset sich das Chlorblei in 30 Th. kochenden Wassers, welche Bestimmung sich in den meisten Lehrbüchern findet. So unter andern bei *Gmelin*, wo aber die Auflöslichkeit im kalten Wasser nicht angegeben ist, sondern blos, dass es sich in grösseren Mengen kalten Wassers auflöse. *Berzelius* führt an in seinem Lehrbuche, dass es sich in 30 Th. kaltem, und in 22 Th. kochendheissem Wasser auflöse. Bei der Analyse einiger silberhaltiger Bleierze wurde ich veranlasst, die Auflöslichkeit des Chlorbleis in kaltem Wasser zu bestimmen. Da meine Resultate sehr von der Angabe *Berzelius's* abweichen: so erlaube ich mir, sie hier mitzutheilen.

Ich habe zn meinen Versuchen Chlorblei dargestellt, theils durch Auflösen reiner Glätte in Säure, theils durch Fällung aus der Bleizuckerauflösung. In beiden Fällen wurde das Chlorblei so lange mit Wasser ausgewaschen, als Lackmuspapier noch geröthet wurde, wodurch auch ein etwaiger Kupfer- oder Eisengehalt entfernt wurde.

1. Versuch. Eine willkürliche Menge so gereinigten Chlorbleis wurde mit Wasser übergossen, und letzteres eine Zeit lang darüber gekocht. Die heiss filtrirte Auflösung setzte beim Erkalten bis zu 10° R. einen Theil des Chlorbleis krystallinisch ab. Sie wurde abermals filtrirt und 650 Gr. dieser Auflösung sorgfältig bis zur Trockene abgeraucht. Das rückständige Chlorblei betrug 4,67 Gr. Es hatte sich demnach 1 Th. Chlorblei in 138 Th. Wassers bei 10° R. aufgelöst.

2. Versuch. Wasser blieb über Nacht auf Chlorblei stehen. 528,5 Gr. dieser abfiltrirten Auflösung lieferten nach dem Abrauchen zur Trockene 4 Gr. Chlorblei. Es hatte sich demnach 1 Th. Chlorblei in 131 Th. kalten Wassers aufgelöst.

3. Versuch. Wasser blieb ebenfalls über Nacht auf Chlorblei stehen. 665 Gr. von dieser abfiltrirten Auflösung lieferten nach dem Abrauchen zur Trockene 5 Gr. Chlorblei. Es hatte sich demnach 1 Th. Chlorblei in 132 Th. kalten Wassers aufgelöst.

Das Mittel aus dem ersten und dritten Versuche, die ich für die genauesten halte, ist daher, dass sich 1 Th. Chlorblei in 135 Th. kalten Wassers auflöst.

Dass eine längere Zeit erforderlich ist, um kaltes Wasser vollkommen mit Chlorblei zu sättigen, zeigen folgende Versuche.

4. Versuch. Wasser wurde langsam durch Chlorblei filtrirt, so dass es das letztere aber nur befeuchtete. 1170 Gran dieser Auflösung lieferte durch Schwefelsäure 3,58 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, denen 3,281 Gr. Chlorblei entsprechen. Es hatte sich demnach 1 Th. Chlorblei in 356 Th. kalten Wassers aufgelöst.

5. Versuch. Wasser blieb auf Chlorblei ohngefähr ¾ Stunden lang unter drei- bis viermaligem Umrühren stehen. 1220 Gr. der davon ab filtrirten Flüssigkeit lieferten durch Schwefelsäure 3,04 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, denen 2,786 Gr. Chlorblei entsprachen. Es hatte sich daher 1 Th. Chlorblei in 437 Th. kalten Wassers aufgelöst.

Dass überschüssige Salzsäure, weit entfernt, die Auflöslichkeit des Chlorbleis zu befördern, wie es fast in allen Lehrbüchern heist, dieselbe vielmehr in bedeutendem Grade vermindert, zeigt der folgende Versuch.

6. Versuch. Zu der Flüssigkeit, welche zu dem 3ten Versuche gedient hatte, in der noch viel unaufgelöstes Chlorblei zu Boden lag, wurde überschüssige Salzsäure gesetzt, so dass Lackmuspapier bedeutend geröthet wurde. Nach 24 Stunden wurden 573 Gr. dieser Auflösung abfilterirt und zur Trockene abgeraucht. Es blieben 0,35 Gran Chlorblei zurück. Es hatte sich daher 1 Th. Chlorblei in 1636 Th. salzsaures Wasser aufgelöst.

Salzsaures Wasser löst also kaum den zwölften Theil so viel Chlorblei auf, wie reines Wasser, und wahrscheinlich wird die auflösende Kraft des Wassers bei noch grösserem Säureüberschusse noch mehr abnehmen.

Ein anderes Mal wurden 540,5 Gr. einer heiss bereiteten Chlorbleilösung (aus der sich nach dem Erkalten kein Chlorblei abgeschieden hatte), welche nur noch etwas Lackmus röthete, zur Trockene abgeraucht, wobei 2,98 Gran

zurückblieben. Es hatte sich also, obgleich nur eine unbedeutende Spur einer freien Säure gegenwärtig war, doch nur 1 Th. Chlorblei in 180 Th. Wassers aufgelöst.

Sonderbar ist es, dass eine neutrale Chlorcalciumauflösung in einer neutralen Chlorbleiauflösung einen Niederschlag hervorbringt. Dieser Niederschlag erfolgt selbst noch, wenn eine sehr verdünnte Chlorcalciumauflösung tropfenweise eingegossen wird*).

Um dieses Verhalten etwas näher zu prüfen, wurden unbestimmte Mengen reines Chlorcalcium und reines Chlorblei mit einer willkürlichen Menge Wassers übergossen, und bis zum Sieden erhitzt, und einige Zeit darin erhalten. Kochendheiss filtrirt schieden sich nach dem Erkalten weisse, glänzende Kryställchen ab, welche blos Chlorblei zu seyn schienen. Zur abermals filtrirten Flüssigkeit wurde Weingeist gesetzt, weil ich in dieser Flüssigkeit wegen der in den chemischen Lehrbüchern angegebenen Unauflöslichkeit des Chlorbleis in Alkohol und sogar in Branntwein, ein schnelles Prüfungsmittel auf dasselbe bei Gegenwart von Chlorcalcium zu finden glaubte. Es zeigte sich nicht einmal eine Trübung. Indess als Weingeist über Chlorblei gekocht wurde, schlug Schwefelwasserstoffgas doch viel Schwefelblei nieder: zum Beweise, dass Chlorblei doch so ganz unauflöslich im Weingeist nicht ist. Aus der erkalteten alkoholischen Chlorbleiauflösung schied sich übrigens kein Chlorblei ab. Dasselbe scheint also im heissen und kalten Weingeist gleich auflöslich zu seyn.

7. Versuch. 438 Gr. einer concentrirten Chlorbleiauflösung wurden so lange mit einer concentrirten Chlor-

*) Ohne Zweifel gehört diese Erscheinung zu denen, wovon schon *Vauquelin* spricht (s. unter andern diese Zeitschrift N. R. B. XV. S. 239). In sofern nämlich ein Salz ein anderes aus seiner wässerigen Lösung fällen kann, wenn es eine grössere Verwandschaft zum Wasser besitzt als das gelöste: so ist dieses besonders von dem Chlorcalcium zu erwarten, das sich durch seine starke Verwandtschaft zum Wasser auszeichnet. Es wäre in dieser Beziehung wohl der Mühe werth, eine Chlorcalciumlösung mit verschiedenen Salzlösungen, die davon nicht zersetzt werden, zusammen zu bringen. *B.*

calciumauflösung versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgte, und filtrirt. Durch das Filtrat Schwefelwasserstoffgas geleitet, fiel Schwefelblei nieder, welches durch einige Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure in schwefelsaures Bleioxyd umgewandelt 0,895 Gr. wog. Diesen entsprechen 0,82 Gr. Chlorblei. Es war also noch 1 Th. Chlorblei in 534 Th. Wassers aufgelöst geblieben*).

Zur Berichtigung der Angaben über die Unauflöslichkeit des Chlorbleis in Alkohol bemerke ich, dass dasselbe in Alkohol von 94 p. C. vollkommen unauflöslich ist, indem wenigstens Schwefelwasserstoffgas in Alkohol, der über Chlorblei gekocht worden, nicht die geringste Trübung hervorbringt. In Alkohol von 76½ p. C. löst sich aber das Chlorblei etwas auf, es mag überschüssige Säure vorhanden seyn, oder nicht.

Aus vorstehenden Versuchen ergiebt sich für die analystische Chemie, dass bei der Scheidung des Silbers vom Blei durch Salzsäure die salpetersaure Auflösung in hohem Grade verdünnt seyn müsse, wenn die Fällung des Bleis ganz verhindert werden soll, und dass die Salzsäure auch nicht in grösserer Menge zugesetzt werden darf, als eben erforderlich ist, um nicht die auflösende Kraft der Flüssigkeit auf das Chlorblei noch mehr zu vermindern, da selbst ein sehr geringer Säureüberschuss dieselbe schon in hohem Grade schwächt; ferner, dass bei Gegenwart von Chlorcalcium die Auflöslichkeit des Chlorbleis bedeutend abnimmt, und dass der Alkohol nicht als Fällungsmittel desselben gebraucht werden kann, dass aber der absolute, wenn Chlorcalcium und Chlorblei von einander zu scheiden sind, wahrscheinlich mit Vortheil angewandt werden möchte, um jenes auszuziehen.

*) Ich werde mir eine grössere Menge des Niederschlags aus einer Chlorbleiauflösung durch Chlorcalcium zu verschaffen suchen, um ihn näher untersuchen zu können, ob er blos aus Chlorblei besteht, oder vielleicht eine unlösliche Doppelverbindung aus Chlorblei und Chlorcalcium ist. *B.*

6. *Ueber Prüfung der Manganerze auf ihren Sauerstoffgehalt und über den Varvicit von Ihlefeld*,

von

Ad. Duflos.

In der Absicht, uns von der Zuverlässigkeit des, von mir im 11ten Hefte des vorigen Jahrganges (III. 351) dieser Zeitschrift angedeuteten, Verfahrens, die Manganerze, durch Einleiten des, durch Erhitzung mit Salzsäure daraus entwickelten, Chlorgases in eine, mit schwefeliger Säure angeschwängerte, wässerige Lösung von Chlorbaryum, auf ihren Sauerstoffgehalt zu prüfen, zu überzeugen, wurden im pharmaceutischen Institut einige Versuche unternommen, deren Resultate auch in anderer Beziehung von einigem Interesse zu seyn scheinen.

Herr *Burckhardt* aus Meissen, einer der eiferigsten Zöglinge des Instituts, führte diese Versuche unter meiner Aufsicht in folgender Weise aus. Das feingeriebene Erz wurde in der Temperatur des siedenden Wassers getrockenet, bis es nichts mehr an Gewicht verlor, dann mit überschüssiger Salzsäure bis zur völligen Lösung des Erzes und bis zur Farblosigkeit der Flüssigkeit gekocht, das sich dabei entwickelnde Chlorgas aber in die angegebene vollkommen klare Probeflüssigkeit eingeleitet, welche, um die Absorption des Gases zu beschleunigen, und jeden Verlust von Chlorgas zu verhüten, in einem verhältnissmässig hohen und engen Cylinderglase befindlich war, auf dessen Boden die, mit einem kleinen Kolben, in welchem die Lösung des Erzes bewerkstelligt wurde, luftdicht verbundene, Gasleitungsröhre, bis auf einen Zwischenraum von wenigen Linien hinabreichte; zugleich wurde die Vorsicht gebraucht, die Gasentwickelung nicht zu sehr zu beschleunigen. Auch thut man gut, vor der Abscheidung des in der Probeflüssigkeit niedergeschlagenen schwefelsauren Baryts durch das Filtrum, dieselbe bis zum Sieden zu erhitzen, um die überschüssige schwefelige Säure zu verjagen, die Abscheidung des Niederschlages zu beschleunigen, und zu verhüten, dass

er nicht theilweise mit der Flüssigkeit milchig durch das Filtrum hindurchlaufe. Der so erhaltene schwefelsaure Baryt wurde, nach sorgfältigem Aussüssen, in einem kleinen Porcellantiegel über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge geglüht und endlich gewogen.

Zuerst wurde ein mit dem Namen *Maganit von Ihlefeld* bezeichnetes Fossil in Untersuchung genommen. *Zwanzig Gran* dieses Erzes, in angegebener Weise behandelt, lieferten 39,125 Gr. schwefelsauren Baryt, welche 2,68338 Gr. Sauerstoff entsprechen, und *funfzehn Gran* desselben Erzes in einem zweiten Versuche dieser Art erzeugten 29,5 schwefelsauren Baryt = 2,0225 Sauerstoff. Diese Sauerstoffmenge war grösser, als von reinem Manganit erwartet werden durfte, welcher nach *Turner* aus Manganoxyd mit $\frac{1}{2}$ MG. Wasser besteht; es wurde also zu Gegenversuchen geschritten.

Zu diesem Behufe wurden 100 Gr. desselben Minerals, fein gepulvert, bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet, und in einer kleinen Retorte, welche mit einer geschmolzenes Chlorcalcium enthaltenden und genau gewogenen Röhre verbunden war, eine halbe Stunde lang glühend erhalten. Nach erfolgter Abkühlung wurden Retorte und Röhre gewogen; erstere hatte 12,75 Gr. an Gewicht verloren, letztere aber 5,125 Gr. zugenommen.

50 Gr. desselben Erzes wurden ferner in einer Retorte, welche mit einem pneumatischen Apparate verbunden worden, mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure so lang erhitzt, als die Gasentwickelung fortdauerte; die Menge des entwickelten Gases betrug bei 12° C. 19,7 Rheinl. C. Zoll, was, in Gewichtstheilen ausgedrückt, nahe 13,5 Gr. beträgt. Die Auflösung war vollkommen klar, ohne Bodensatz und nur schwach gefärbt; sie wurde durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt, und, nach vorgängiger Neutralisation mit Ammoniak, durch Schwefelwasserstoffammoniak blassröthlich gefällt.

Diese Resultate machten es sehr wahrscheinlich, dass wir ein Manganerz vor uns hatten, welches dem von *R. Philipps*, nach dem Fundorte desselben in Warwickshire,

mit dem Namen *Varvicit* belegten, analog zusammengesetzt sey, um so mehr, da auch Herr Prof. *Turner* in London, nachdem er sich von der Eigenthümlichkeit dieses Erzes überzeugt hatte (*Phil. Magaz. and Ann.* Vol. VI. S. 281) dasselbe späterhin in einem, durch Herrn Hofr. *Stromeyer* in Göttingen erhaltenen, Manganerze von Ihlefeld am Harze wieder erkannte (a. a. O. Vol. VII. S. 284).

Als Nachtrag zu den im Bd. XXVII. dieses Jahrbuchs S. 186 ff. mitgetheilten Verhandlungen über jene neue Art natürlichen Manganoxydes werden daher folgende Notizen über dasselbe hier an ihrem Platze seyn.

Das Manganerz von Warwickshire oder der Varvicit lieferte, nach *Turner's* Untersuchungen, beim Glühen 5,725 Wasser und 7,385 Sauerstoff, und besass ein spec. Gewicht =4,531. Im Glanz und blätterigen krystallinischen Gefüge gleicht es dem Manganit, besitzt aber die Härte und den Strich des Pyrolusit (Hyperoxyd). Das Mineral vom Harz erscheint in Afterkrystallen der sechsseitigen Kalkspathpyramide, ein Umstand, welcher es Herrn *Turner* wahrscheinlich macht, dass die Krystalle ehedem kohlensaures Manganoxydul gewesen, und durch eine allmälige Zersetzung in den gegenwärtigen Zustand versetzt worden seyen. Die Krystalle sind kleinblätterig, sind aber zu verworren ineinandergewachsen, um eine genaue Bestimmung der Theilbarkeit zuzulassen; im Glanz und übrigen Ansehen ähnelt das Mineral dem Varvicit und Manganit, in Härte und Farbe seines Strichs und seines Pulvers kommt es mit dem Varvicit überein. Sein spec. Gewicht beträgt 4,623. Bei Verwandlung in rothes Oxyd durch Weissglühhitze verliert es 13,13 p. C., wovon 4,98 Wasser und 8,15 Sauerstoff sind. Diesem Verhalten zufolge hält es *Turner* für das wahrscheinlichste, dass dieses Harzer Mineral Varvicit mit einer geringen Beimischung von Hyperoxyd sey, indem die gleichförmige Härte desselben der Annahme entgegenstehe, dass es ein Gemenge von Hyperoxyd mit viel Manganit seyn könne. *)

*) Bei dieser Gelegenheit macht Hr. *Turner* auch auf den, von keinen Chemiker bisher noch erwähnten, Umstand aufmerksam, dass

Was die äusseren Kennzeichen des von uns untersuchten Minerals anlangt, so stellt dieses eine stängeliche, durcheinander gewachsene Masse dar, von stahlgrauer, sich in das Schwärzliche ziehender, Farbe und von starkem Glanze. Strich und Pulver waren schwarz (was schon vor der chemischen Prüfung einigen Verdacht auf Hyperoxyd-Gehalt bei uns rege machte). Härte zwischen Kalkspath und Feldspath. Durch Trocknen im Wasserbade verlor es gegen 0,875 Procent an Gewicht.

Den obigen Versuchen zu Folge lieferten 100 Gr. des Erzes:

Sauerstoff (im Mittel der drei oben angegebenen Versuche)	13,470
Wasser	5,125
Manganoxydul	81,405
	100,000.

woraus für das Mineral die Formel

$$\dddot{\overline{Mn}}\;\dot{\overline{H}} + \ddot{Mn} = \begin{cases} 13,419 & \text{Sauerstoff} \\ 5,031 & \text{Wasser} \\ 81,550 & \text{Manganoxydul} \end{cases}$$
$$\overline{100,000.}$$

hervorgeht.

Ebenso bewährte sich auch das empfohlene Prüfungsverfahren bei der in derselben Weise vorgenommenen Prüfung natürlichen Hyperoxyds (Pyrolusit) und natürlichen rothen Manganoxyds (Hausmannit), wobei 15 Gr. des erstern 39 Gr. und eine gleiche Menge des letztern 14,5 Gr. schwefelsauren Baryt lieferten.

---

oxalsaurer Kalk in einer Manganoxydullösung viel auflöslicher sey, als in reinem Wasser; dass es also ein Irrthum seyn würde, wenn man von dem Nichterscheinen eines Niederschlags in einer, mit oxalsaurem Ammoniak versetzten, neutralen Manganchlorürlösung auf die Abwesenheit des Kalks in derselben schliessen wolle. Er fand, dass eine kalkhaltige Manganchlorürlösung auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak zwei Stunden lang vollkommen klar blieb, und erst nach 24 Stunden ein wenig oxalsauren Kalk absetzte. Als darauf die klare Flüssigkeit durch kohlensaures Kali gefällt, das kohlensaure Manganoxydul durch Salpetersäure aufgenommen, und das salpetersaure Salz kurze Zeit geglüht wurde, nahm Wasser salpetersauren Kalk aus dem Rückstand auf.

Auch haben wir uns überzeugt, dass bei diesem Verfahren, ebenso wie bei dem *Turner*'schen, alle Wägung, mit Ausnahme der des zur Prüfung zu verwendenden Erzes, vermieden werden kann, um es in seiner Anwendung noch mehr zu vereinfachen. Man hat dann nur nöthig, wie bei dem Verfahren von *Turner*, das Chlor vorsichtig in Wasser aufzufangen, und so lange von einer gemessenen Menge der Probeflüssigkeit, deren Gehalt an Chlorbaryum in bestimmten Volumtheilen ebenfalls genau bekannt ist, hinzuzusetzen, als noch eine Trübung erfolgt, wo dann aus der verbrauchten Menge sehr leicht auf die Menge des Chlors, somit auch des Sauerstoffes geschlossen werden kann.

Man nehme ein enges und hohes cylindrisches Glas, mit gut schliessendem, eingeriebenen Stöpsel, welches 12 C. Z. Wasser, oder darüber, zu fassen fähig ist, und theile den Inhalt desselhen in ganze, halbe, zehntel u. s. w. Cubikzolle. In dieses Glas bringe man 120 Gran krystallisirten Chlorbaryums, fülle das Glas bis zu $\frac{2}{3}$ mit destillirtem Wasser und bewerkstellige die Auflösung durch Untereinanderschütteln. Nach erfolgter Auflösung sättige man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure-freier schwefeliger Säure, welche man zu diesem Behufe durch Behandlung von Kupfer oder Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt und zuvor durch Wasser geleitet hat; hierauf giesse man dazu noch soviel destillirtes Wasser, dass das Ganze den Raum von 12 C. Z. einnehme, und hebe die so bereitete Probeflüssigkeit in dem wohlverschlossenen Glase zum Gebrauch auf.

Hierauf nehme man 16—20 Gr. des zu prüfenden Erzes, übergiesse diese in einem kleinen Kolben mit anderthalb Unzen Salzsäure von 1,120 spec. Gew., lutire eine heberförmig gebogene Glasröhre mittelst eines durchbohrten Pfropfens und eines Kitts aus Leinmehl, Roggenmehl und Wasser, worüber man noch einen Streifen feuchter Thierblase überbindet, luftdicht auf, leite den langen Schenkel der Röhre bis auf dem Boden eines, 6—8 Unzen destillirten Wassers enthaltenden, Glases und erhitze das Gemeng

im Kölbchen bis die Auflösung vollständig erfolgt und die Flüssigkeit fast farblos geworden ist.

In die also erhaltene wässrige Chlorlösung giesse man nun nach und nach so lange von der Probeflüssigkeit hinzu, als noch eine Trübung dadurch verursacht wird. Gesetzt, man habe in dem gegenwärtigen Versuche 4¼ C. Z. von der Probeflüssigkeit verbraucht, so zeigt dies an, dass das geprüfte Erz reines Hyperoxyd gewesen ist, denn:

1 : 10 = 4,25 : 42,5 Gr. krystall. Chlorbaryum
= 40 Gr. schwefelsauren Baryts
= 2,7149 Sauerstoff
= 16 Gr. Hyperoxyd
= 6 Gr. Chlor.

Von den übrigen Manganerzen würde unter denselben Umständen dieselbe Menge:

Varvicit	3,31	C. Z.
Hausmannit	1,70	„ „
Manganit	2,22	„ „

von der Probeflüssigkeit erfordert haben.

Der Hauptübelstand, welcher sich indess bei dieser Prüfung *ohne Wägung* darbietet, und hier keinesweges mit Stillschweigen übergangen werden darf, liegt in der Schwierigkeit, womit sich der dabei erzeugte fein zertheilte schwefelsaure Baryt absetzt, wodurch es etwas schwierig wird zu erkennen, wann genug von der Probeflüssigkeit zugesetzt worden ist. Um diesen Uebelstand einigermassen zu beseitigen, ist es erforderlich den Versuch in einem wohlverschliessbaren Gefässe vorzunehmen, und nicht eher eine neue Portion der Probeflüssigkeit zuzusetzen, als bis die obere Schicht der zu prüfenden Lösung sich abgeklärt hat. Auch muss man dafür sorgen, dass die Probeflüssigkeit klar und durch, etwa in Folge höherer Oxydation schwefeliger Säure gebildete, Schwefelsäure nicht ein Theil des Barytgehaltes der Probeflüssigkeit schon vor der Prüfung niedergeschlagen worden sey.

Dieselben Vorsichtsmassregeln sind bei Prüfung des Chlorkalks nach Volumtheilen unter Anwendung derselben Probeflüssigkeit, natürlicher Weise auch zu beobachten. Wird die Wägung des gebildeten schwefelsauren Baryts

zu Hülfe genommen, so läuft man allerdings nicht so leicht Gefahr, unrichtige Resultate zu erhalten. Desshalb kann das angegebene Verfahren nicht unbedingt, sondern nur geübteren Technikern empfohlen werden.

Dasselbe gilt aber in noch höherem Grade von einem andern Verfahren, welches neuerdings von *Henry* dem Sohne und *Plisson* zur Prüfung der Chloralkalien empfohlen worden (*Journ. de Pharm.* Octbr. 1831. S. 569.). Dieses beruht auf der bekannten Eigenschaft des Ammoniaks in mässig erhöhter Temperatur durch das Chlor zersetzt zu werden, unter Entwickelung von Stickgas, dessen dreifaches Volum natürlich dem angewandten Chlor entsprechen muss, indem sich $NH^3 + Cl^3$ dabei verwandelt in $N + Cl^3 H^3$. Ebenso verhalten sich die Chloralkalien, deren ganzer Chlorgehalt in dieser Weise angezeigt wird, wenn dieselben nicht etwa, was gewöhnlich der Fall, zugleich Chlorsäure enthalten; der Chlorgehalt dieser Säure bleibt natürlich hier, wo keine freie Säure vorhanden, ebenso aus dem Spiel, als das der entsprechenden Salzsäure, oder Chlormetalle, sowie das der durch blose Verunreinigung des ungewaschenen Chlors hineingerathenen Salzsäure, was in der That ein Vorzug dieses Verfahrens vor mehreren anderen zu seyn scheint. Dasselbe Princip ist bekanntlich bereits von anderen Chemikern zu ähnlichen Zwecken empfohlen und angewandt worden, namentlich von Herrn Professor *Zenneck* in Stuttgart (*Erdmann's* Journ. X. 289 ff.) und von *Soubeiran*, welcher letztere bei der Analyse der ammoniakalischen Quecksilberdoppelsalze davon Gebrauch gemacht hat. Der Apparat und das Verfahren selbst haben sonst nichts Ausgezeichnetes; nur bemerken die Verf., dass reines Ammoniak zwar am geeignetsten für den angegebenen Zwecke sey, mit gleichem Erfolg aber auch Ammoniaksalze dazu verwandt werden könnten, insbesondere schwefelsaures, kohlensaures und phosphorsaures; dass Salmiak nicht dazu verwandt werden dürfe, versteht sich von selbst. Aber auch abgesehen davon, dass Bildung von Chlorstickstoff durch einen Ueberschuss von Ammoniak sorgfältig zu verhüten ist: so könnten leicht Fälle eintreten,

dass man, wenn das Chloralkali einen Gehalt von chlorsaurem Salz enthält, verschiedene Resultate mit freiem und mit gebundenem Ammoniak erhält, insofern im letztern Fall auch die Chlorsäure zersetzt werden könnte. Dieser Umstand scheint daher nähere Untersuchung zu erfordern. Schlüsslich bemerken die Verfasser noch, dass man sich desselben Verfahrens zur schnellen Darstellung reinen Stickgases bedienen könne, was gleichfalls zum Theile bereits von anderen Chemikern geschehen ist, und dass sie es zur Analyse verschiedener Ammoniaksalze und ammoniakalischer thierischer Concretionen anzuwenden beabsichtigen.

---

7. *Einige Notizen zur Geschichte des Vanadins,*

von

J. F. W. Johnston, A. M. *)

I. *Verfahren zur Gewinnung des Vanadins aus dem vanadinsauren Blei.*

Das Mineral, welches ich vanadinsaures Blei genannt habe, ist eine Verbindung von Arsensäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Vanadinsäure mit Bleioxyd und einer geringen Beimischung von erdigen Basen; die quantitative Scheidung der Phosphor- und Vanadinsäure von einander ist mit Schwierigkeiten verknüpft, die ich bis jetzt noch nicht ganz zu überwinden vermochte. Das Metall kann indess durch folgenden einfachen Process ausgezogen werden. Das Mineral wird in Salpetersäure aufgelöst, womit es eine gelbe Lösung bildet. Aus dieser Lösung wird das Blei und das Arsen durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Die Lösung erscheint nun schön blau, und enthält das Vanadin im Zustande des Oxydes. Sie wird filtrirt und Behufs der Entfernung des Schwefelwasserstoffs und einer Spur noch darin zurückgebliebenen Schwefelarsens einige Zeit lang in gelinder Wärme digerirt. In mässiger Wärme zur Trockenheit abgedampft, geht die Farbe

---

*) Aus *Brewster's Edinb. Journ. of Sc.* Octbr. 1831. S. 318 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

zuerst aus blau in grün über, und es bleibt endlich eine dunkelrothe Masse zurück, welche hauptsächlich Vanadinsäure ist. Sie wird mit einer vollkommen gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, welches man portionweise zusetzt, gekocht und die farblose Flüssigkeit noch heiss filtrirt; während des Erkaltens lagert sich ein, aus kleinen Prismen bestehendes, weisses krystallinisches Pulver ab, welches vanadinsaures Ammoniak ist, und durch abermaliges Auflösen in destillirtem Wasser und Krystallisiren noch weiter gereinigt werden kann. Durch Aussetzen an die Luft wird es nach einigen Tagen schwach gelblich, wahrscheinlich durch Verlust eines Antheiles Ammoniak. In offener Luft erhitzt, verliert diess Salz seinen Wasser- und seinen Ammoniakgehalt, und hinterlässt Vanadinoxyd, welches, bei fortdauernder Erhitzung, sich mit dem Sauerstoffe der Atmosphäre verbindet, und Vanadinsäure erzeugt. Das also erhaltene gelbe Pulver schmilzt durch eine Steigerung der Temperatur zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, und krystallisirt beim Erkalten in schönen prismatischen strahligen Nadeln, welche zuweilen dunkelroth, gemeiniglich aber stahlgrau gefärbt erscheinen, und einen hohen Grad von Glanz besitzen. In beträchtlicher Menge in einem bedeckten Tiegel geschmolzen, und allmälig abgekühlt, liefert es schöne, grosse purpurne durchsichtige Krystalle, welche in durchfallendem Lichte bräunlich erscheinen. Diese Krystalle sind reine Vanadinsäure, der, wenn sie blau oder grün gefärbt sind, mehr oder weniger Vanadinoxyd beigemischt ist. Durch Erhitzen des Salzes in verschlossenen Gefässen oder in einer Kohlensäure-Atmosphäre, wird ein indigblaues, oder, wenn es in einem Mörser gerieben wird, ein dunkel olivenbraunes Pulver erhalten, welches das Vanadinoxyd ist.

II. *Metallisches Vanadin und dessen Eigenschaften.*

Die Reduction des Vanadinoxydes mittelst Wasserstoffgas ist mir nicht gelungen. *Berzelius* erhielt in der Weissglühhitze eine wenig zusammenhangende Masse, welche er als nicht vollkommen reducirt betrachtete. Durch Er-

hitzen mit Kalium oder Natrium werden indess sowohl Oxyd als Säure leicht, unter bedeutender Wärme- und Lichtentwickelung, aber ohne Detonation, reducirt. Am leichtesten wird das Metall erhalten, wenn man das Oxyd oder das, durch Abdampfen der salzsauren Lösung bis zur Trockene dargestellte, Chlorid mit Oel mischt, eine Kugel daraus formt und diese mit Kohlenpulver umgeben in einen kleinen Kohlentiegel, den man in einen oder zwei andere Tiegel hineinstellt, zwei oder drei Stunden hindurch in voller Weissglühhitze erhält. Durch diesen Process wird es reducirt, aber nicht geschmolzen, indem es im Zustand eines graulichen, schwach zusammenhängenden Pulvers erhalten wird. Um sich das Metall im massiven Zustande zu verschaffen, muss das Oxyd vorerst in einen Platinlöffel geschmolzen, die krystallinische Masse dann mit Kohle und Oel umgeben und einige Stunden hindurch erhitzt werden. Die so erhaltene Masse besitzt metallischen Glanz und folgende Eigenschaften:

1) Sie ist von röthlich-weisser Farbe, dem Wismuth ähnlich, und so hart, dass sie nur mit Schwierigkeit durch die Feile angegriffen wird; sie ist spröde und liefert zerrieben ein grauliches Pulver.

2) Sie afficirt die Magnetnadel nicht, ist aber ein vortrefflicher Leiter der Elektricität.

3) In der Löthrohrflamme, entweder zwischen der Zange, oder auf Kohle erhitzt; oder auch beim Rothglühn in einem Platinlöffel, verbrennt sie unter sichtbarem Erglühen, wird indigblau oder stahlgrau, und bietet dabei auf der Oberfläche Spuren theilweiser Schmelzung dar. Sie erleidet nun weiter keine Veränderung, ausser wenn die Erhitzung lange unterhalten wird; in letztern Falle schmilzt sie zu einem rothen Liquidum, welches sich beim Erkühlen bis unter dem Rothglühen zusammenzieht und auf einmal in schön gestrahlten, sternähnlichen Gruppen von nadelförmigen Krystallen anschiesst, die zuweilen von röthlicher, gemeiniglich aber von stahlgrauer Farbe sind und einen hohen Grad von Glanz besitzen.

4) Bis zum auffangenden Rothglühn in einer Atmo-

sphäre von Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt sie unter Ausstrahlen eines glänzenden rothen Lichts, und wird in indigblaues Oxyd von krystallinischer Structur verwandelt, welches nur schwierig in einem Platinlöffel über der Spirituslampe schmilzt.

5) In Chlorgas verbrennt sie in einer Hitze unter dem Rothglühen, einen grünlich gelben Dampf bildend, welcher sich zu einer tief bräunlichrothen flüchtigen Flüssigkeit verdichtet. Wenn dieser Dampf in die Luft streicht, so zersetzt er sich unter Bildung von Salzsäure, in Form weisser Dämpfe, und von Vanadinsäure (?), die in Form einer rothen Kruste rund um die Mündung der Röhre, aus welcher der Dampf hervor strömt, sich absetzt. In einem feuchten Recipienten aufgefangen, verwandelt es sich in ein salzsaures Salz, und eine schön blaue Flüssigkeit bildet sich, welche eine Auflösung des Oxyds in Salzsäure ist.

6) In Schwefel- und Joddampf erhitzt, erleidet sie keine Veränderung.

7) In Salpetersäure löst sie sich schnell, unter Entwickelung rother Dämpfe, zu einer dunkel indigblauen Flüssigkeit auf, welche durch freiwillige Verdampfung eine formlose, zum Theil stahlgraue, zum Theil bräunliche, aus einem Gemenge von Vanadinsäure mit Vanadinoxyd bestehende Kruste liefert. Bei einer gelinden und bis zum Aufhören des Entweichens von salpetersauren Dämpfen fortgesetzten Hitze zur Trockene abgedampft, hinterlässt die Lösung schön zinnoberrothe (*vermilion red*) Vanadinsäure, welche in Wasser etwas löslich ist und eine gelbe Lösung giebt. Wird diese rothe Substanz noch weiter beim Zutritt der Luft erhitzt, so schmilzt sie zu dem bereits erwähnten Liquidum.

8) Weder Schwefelsäure noch Salzsäure üben, sowohl im verdünnten als im concentrirten Zustand, eine bemerkliche Wirkung darauf aus; und bei Anwendung von Wärme ist auch diese nur sehr schwach. Das Oxyd wird von beiden Säuren aufgelöst, und liefert schön blaue Lösungen, dem der Kupfersalze ähnlich.

III. Unterscheidende Kennzeichen des Vanadins.

Dieses Metall ist dem Chrom am nächsten verwandt, und kann nicht leicht mit einem andern verwechselt werden. Von dem Chrom unterscheidet es sich wie folgt:

1) Das Chromoxydul ist grün und unlöslich in Wasser, das Vanadinoxyd ist dunkelbraun und löslich. Das Chromoxyd, oder die Zusammensetzung aus Oxyd und Säure ist braun; das Vanadin scheint eine ähnliche Zusammensetzung zu liefern, welche von schön indigblauer Farbe ist. *)

2) Frisch gefälltes Chromoxyd löst sich sehr sparsam, mit rosenrother Farbe, in Auflösungen von caustischem und kohlensaurem Ammoniak (*Gmelin's* Handb. I. 845.); Vanadinoxyd ist im Ammoniak leicht löslich und liefert eine durchsichtige dunkelbraune oder olivenfarbene Lösung, woraus es durch Alkalien nicht gefällt werden kann, wie es mit dem Chromoxyde der Fall ist.

3) Beide Säuren sind roth und schmelzen zu einem rothen Liquidum; aber während sich die Chromsäure in einer höhern Temperatur in unschmelzbares Oxyd verwandelt, verliert, der Angabe von *Sefström* zu Folge, die Vanadinsäure einen kleinen Theil ihres Sauerstoffs und krystallisirt beim Erkalten, wie bereits angegeben wurde.

4) Die Chromsäure verliert niemals ihre Farbe, weder durch Erhitzung, noch durch Verbindung mit Basen. Eine Lösung der Vanadinsäure verliert zuweilen ihre Farbe beim Erhitzen und bildet mit einem Ueberschusse von Base farblose Salze, ähnlich dem oben erwähnten vanadinsauren Ammoniak. Die Gegenwart der Vanadinsäure in irgend einem von diesen farblosen Salzen oder Lösungen kann sogleich durch einen Tropfen Salpetersäure entdeckt werden, welche das Salz röthet und die Lösung gelb macht. Die krystallisirte Säure oder doppeltvanadinsauren Salze können

*) *Sefström* spricht von einem grünen Oxyde. Dieses habe ich nicht erhalten, ausser wenn man annehmen wollte, es sey in den mit Säuren beiläufig erhaltenen *grünen Lösungen* enthalten, von denen ich aber annehme, dass sie Gemenge der blauen Lösung des Oxydes mit der gelben Lösung der Säure sind.

durch die Farbe nicht von den doppeltchromsauren Salzen unterschieden werden.

5) Beide Metalle geben flüchtige Chloride, aber das vom Vanadin ist nicht immer gefärbt, wie bereits von *Berzelius* angegeben worden ist. Wenn ein Gemeng aus einem chromsauren Salz und einem Chloride mit Schwefelsäure in einer an einem Ende verschlossenen Röhre erhitzt wird, so entwickelt sich ein schön roth gefärbtes Gas, welches sich zu einer schön rothen Flüssigkeit condensirt, wenn man die Mündung der Röhre mit dem Finger zuhält. Ein ähnliches Gemeng eines vanadinsauren Salzes mit einem Chloride giebt in derselben Weise erhitzt ein farbloses Gas.

6) Auflösungen von vanadinsauren Salzen geben, *im Allgemeinen*, mit Metallsalzen Niederschläge, welche den durch chromsaure Salze erzeugten ähnlich sind. Die Blei- und Quecksilbersalze bilden die auffallendsten Ausnahmen von dieser Regel. Frisch gefälltes chromsaures Blei ist von hellgelber Farbe, behält diese auch nach dem Trocknen bei, und liefert so das schöne wohlbekannte Pigment. Das vanadinsaure Blei ist anfangs gelb, wird aber durch das Licht gebleicht und zuweilen ganz weiss. Daher könnte es auch, wenn es in reichem Masse vorhanden wäre, dennoch niemals die Stelle des chromsauren Salzes in den Künsten vertreten. Mit dem salpetersauren Quecksilberoxydul geben chromsaure Salze einen dunkelrothen; vanadinsaure Salze einen hellgelben Niederschlag. Mit dem salpetersauren Silber liefern beide einen hochrothen, nur in der Nüance verschiedenen, Niederschlag.

Durch diese Unterschiede in den Eigenschaften dieser beiden Substanzen, welche so viele und auffallende Verwandtschaften mit einander haben, sind wir im Besitze hinreichender Mittel, um beide von einander zu unterscheiden und genau zu trennen, falls sie noch in Verbindung mit einander gefunden werden sollten. Obschon also in demselben Mass, als die Zahl der einfachen Körper, zu deren Kenntniss wir gelangen, grösser wird, die Eigenschaften der ganzen Gruppe immer mehr in einander übergehen werden, so zeigen uns doch die vielen Puncte, in welchen

diese beiden Metalle von einander abweichen, dass deren Zahl doch immer noch einer grossen Vermehrung fähig ist, ohne dass dadurch die Schwierigkeiten, welche sich dem analytischen Chemiker entgegenstellen, durchaus unüberwindlich werden.

Ich habe mir keinesweges die schwierige Aufgabe gestellt, die Materialien zu einer vollständigen Geschichte des Vanadins und seiner Verbindungen zu sammeln, da ich wusste, dass sie sich bereits in weit geschickteren Händen befand. *Berzelius* hat sich während des verflossenen Winters damit beschäftigt und hat höchst wahrscheinlich seine Untersuchungen bereits beendigt; *) es ist indess in dieser Gegend noch so wenig in Bezug auf das neue Metall erschienen, und es kann noch so lange währen, bevor die Resultate von *Berzelius* in unsere Journale gelangen, dass ich der Meinung gewesen bin, obige Skizze seiner Eigenschaften dürfte für die brittischen Chemiker mittler Weile nicht ohne Interesse seyn.

Ein „alter Correspondent“ erwähnt im Augusthefte des *Philos. Magaz. and Ann.* S. 157, dass ich das Vanadin in einem Bleierze von Alston Moor gefunden habe, und äussert, dass dasselbe viel wahrscheinlicher aus der Nachbarschaft von Keswick stamme. In dieser Beziehung habe ich nur zu bemerken, dass ich dasselbe niemals, weder in irgend einem Bleierze gefunden habe, noch von dessen Auffindung gesprochen habe, ausser in den zwei, in der letzten Nummer dieses Journals S. 166. (vgl. N. Jahrbuch 1831. S. 119.) beschriebenen, Varietäten, welche ehedem in einer jetzt verlassenen Grube zu Wanlockhead vorgekommen sind.

*) Vgl. des neuen Jahrbuchs (1831.) Bd. II. S. 323 ff. u. B. III. S. 26 ff. *Sefström's* erste Notiz darüber s. Bd. II. S. 316 ff. Absichtlich sind zu *Johnston's* Notiz keine Bemerkungen oder Erläuterungen hinzugefügt worden, welche bei Vergleichung mit *Berzelius's* ausführlicher Arbeit sich jedem Leser von selbst darbieten werden. *D. H.*

Zur organischen und medicinischen Chemie.

1. *Ist wirklich freie Säure im Blute?*

Eine medicinisch-chemische Untersuchung

vom

Dr. Ed. Ch. F. Stromeyer zu Göttingen. *)

Herr *Hermann* in Moskau hat in einer unlängst publicirten Abhandlung **) behauptet, bei der vergleichenden Analyse des Blutes gesunder Menschen und solcher, welche von der asiatischen Cholera ergriffen, oder in Folge derselben verschieden waren, durch genaue und sorgfältig angestellte Versuche gefunden zu haben: dass das Blut gesunder Menschen, sowohl vor dessen Scheidung in Serum und Cruor, als auch nach derselben, jederzeit eine gewisse saure Beschaffenheit gezeigt habe, woraus deutlich hervorgehe, dass im Blut eine freie Säure vorhanden sey; das Blut der Cholerakranken habe hingegen viel weniger saure Beschaffenheit gezeigt, und nach dessen Scheidung in Serum und Cruor habe das erstere ausgezeichnet alkalisch reagirt, während letzterer sich sauer verhalten habe. Aus diesem Erfolge seiner vergleichenden Analyse, glaubt *Hermann*, gehe hervor, dass gesundes Blut eine freie Säure enthalte, cholerisches aber in alkalisch reagirendes Blutwasser und in sauer reagirenden Blutkuchen sich scheide, und stellt endlich die Meinung auf, das Blut der an der Cholera Leidenden verliere den ganzen Gehalt an freier Säure,

*) Freie Uebersetzung der Inaugural-Dissertation des Herrn Verfassers, eines würdigen Sohnes des berühmten Göttinger Chemikers: *Liberumne acidum sanguine continetur?* (Gött. 1831. 42. S. in 8.) von *Ad. Duflos.*

**) *Poggendorff's* Ann. Bd. XXII. S. 161 ff.

welcher der chemischen Analyse zu Folge im gesunden Blutwasser vorhanden wäre. Die alkalische Reaction des cholerischen Blutwassers, behauptet er ferner, werde jederzeit wahrgenommen, wenn bei den Kranken Ausleerungen durch Stuhl und Erbrechen Statt gefunden hätten; läugnet aber dieselbe im Serum solchen Blutes wahrgenommen zu haben, welches im ersten Anfalle der Krankheit, bevor eine Ausleerung noch Statt gefunden hätte, abgelassen worden wäre; auch behauptet er, dass sie wieder erscheine, wenn der Kranke von der Cholera genese. Eben so sey in dieser Krankheit ein überwiegendes Verhältniss des Cruors zum Serum, und eine Zunahme des specifischen Gewichtes durch Wasserverlust des Serums wahrnehmbar.

Da aber durch die, von den berühmtesten Männern, von *Fourcroy* *), *Berzelius* **), *Marcet* ***) und anderen †) bis jetzt angestellten chemischen Untersuchungen auch nicht eine Spur freier Säure im Blut entdeckt worden, mit Ausnahme *Vogel's* ††), welcher angiebt, dass er unter dem Recipienten einer Luftpumpe aus Ochsenblute Kohlensäure

*) Vgl. *Système des connaissances chimiques etc.* par *A. F. Fourcroy*. T. IX. Art. II. S. 125 ff. — Auszug von *F. Wolff* Bd. IV. S. 142 ff. — *Experiences faites sur les matières animales* par *Fourcroy* (*Ann. de Chim.* T. VIII. S. 146 ff.)

**) *Föreläsninger i Djurkemien*, af *J. Jac. Berzelius*. Stokholm 1808. — *Lehrbuch der Chemie* von *J. Jac. Berzelius* übers. von *F. Wöhler*, Bd. IV. Abth. I. Thierchemie. — *Ueberblick über die Zusammensetzung der thierischen Flüssigkeiten*, von Dr. *J. Berzelius*, aus dem Engl. übers. von Dr. *J. S. C. Schweigger*. (Vgl. diese Zeitschrift ältere Reihe Bd. IX u. X.

***) Dr. *Alex. Marcet*, *on the serum of the Blood* (*Medico-Chirurg. Transact.* London. Vol. II. S. 365 ff. auch dieser Zeitschrift ält. R. X. 151 ff.)

†) Vgl. die Abhandlungen von *Prévost* und *Dumas* in den *Ann. de Chim. et de Phys.* XVIII. S. 280 ff. u. XXIII. S. 50. — *Thénard Traité de Chimie etc.* T. IV. S. 522. — *Th. Thomson's System of Chemistry*. Vol. IV. Sect. XI. — *Bostock* (dieser Zeitschrift ält. R. B. XXIII. S. 407.)

††) *Vogel* über die Existenz der Kohlensäure im Urin und im Blute (dieser Zeitschrift ält. R. Bd. II. S. 401.)

entwickelt habe, und da die von *Hermann* ausgesprochene Meinung: dass das Blut der Cholerakranken sich darin vom gesunden Blut unterscheide, dass es viel weniger freie Säure enthalte — möglicherweise ein irriges Urtheil über Wesen und Ursache der Cholera veranlassen konnte, falls derselbe bei seinen chemischen Untersuchungen vielleicht durch irgend einen Umstand irre geführt worden wäre, und in der That keine freie Säure im Blute gefunden würde: so unternahm ich, von meinem Vater dazu aufgefordert, die Wiederholung der von *Herrmann* mit gesundem Blut angestellten Versuche, um, so weit es in meinen Kräften stand, zu untersuchen, ob sich wirklich freie Säure im Blute befinde.

Ich wende mich nun zu dem Gegenstande selbst, welchen ich am besten in der Weise abzuhandeln glaube, dass ich im ersten Abschnitte die von *Hermann* angestellten Versuche mittheile, und dann im zweiten die von mir selbst unternommenen folgen lasse.

I. *Abschnitt.*

Hermann's Versuche mit gesundem Blute.

Ich halte es für angemessen, diese Versuche mit des Verfassers eigenen Worten anzuführen: „Gleich zu Anfange meiner Arbeiten über das Blut Cholerakranker wurde ich durch das Vorkommen freier Säure in dem Blutkuchen desselben überrascht. Ich hielt diese freie Säure anfänglich für eine Eigenthümlichkeit des Blutes Cholerakranker, bis ich mich durch Blut, welches ich mir im gesunden Zustand ablassen liess, überzeugte, dass auch dieses freie Säure, und zwar in grösserer Menge als das der Cholerakranken, enthielt.“ Ueber die chemischen Versuche selbst, welche er zur nähern Erkenntniss der chemischen Natur und Beschaffenheit dieser Säure anstellte, theilt uns *Hermann* Folgendes mit: „Mein Blut hatte sich nach 24 Stunden in Serum und Blutkuchen geschieden; man brachte den Blutkuchen desselben auf ein gewogenes Filter, und liess ihn so lange darauf, als noch Serum vom Papier eingesogen wur-

de. Man wog ihn hierauf, und erhielt auf diese Weise von 100 Theilen Blutes 57 Th. Serum und 43 Th. Blutkuchen; ein Verhältniss, welches bei Untersuchung des Blutes Cholerakranker auffallend verschieden befunden wurde, denn dieses enthielt in 100 Th. 40 Th. Serum und 60 Th. Blutkuchen. *Also Blut, welches im gesunden Zustande* 43 *Th. Blutkuchen gegeben haben würde, gab, nachdem es durch die Cholera verändert worden,* 60 *Procent.* Das Serum des normalen Blutes hatte ein specifisches Gewicht = 1,027, das des cholerischen aber = 1,036 und bestätigte dadurch auf eine auffallende Weise, dass das Blut durch die Krankheit Wasser verloren und, in Folge dessen, sein Gewicht erhöhet worden sey. Hierauf wurde zuerst zu dem Serum, welches klar und röthlich gelb gefärbt war, empfindliche blaue Lackmustinctur zugefügt: es wurde deutlich geröthet. Goss man Lackmustinctur auf den Blutkuchen, so wurde sie noch intensiver geröthet als durch das Serum."

„Um mich zu überzeugen" fährt *Hermann* weiter fort, „dass diese Röthung nicht einer Färbung durch aufgelöstes Blutroth zuzuschreiben sey, vertheilte ich Blutkuchen in zwei Gläser von gleicher Form, und übergoss ihn in dem einen Glase mit reinem Wasser, in dem zweiten aber mit blauer Lackmustinctur, und liess sie ruhig stehen. Ehe das Wasser von aufgelöstem Blutroth einen röthlichen Schein angenommen hatte, war die Lackmustinctur schon intensiv und rein roth gefärbt. Wollte man auch zugeben, dass sie etwas Blutroth aufgenommen habe, so hätte doch dadurch nimmermehr ein reines Roth, sondern nur Violett entstehen können: *Lackmustinctur wird mithin von gesundem Blute geröthet.*"

„Um sicher zu seyn, dass diese Röthung der Lackmustinctur durch eine im Blut enthaltene freie Säure bewirkt werde, so wurde das Serum sowohl, als der Blutkuchen mit kohlensaurem Baryt gemengt, und hierauf in einen mit der Quecksilberwanne in Verbindung stehendem Apparate gekocht. — Es entwickelte sich während dieser Operation Kohlensäure, die, bei 28" und 10° R. gemessen, für 100 Vol. des Serums 18,1 Vol. gasförmiger Kohlensäure

und für 100 Vol. Blutkuchen 21,2 Vol. gasförmiger Kohlensäure betrug."

„Diese Versuche bewiesen mit Sicherheit die Gegenwart von freier Säure im Blute; aber es blieb noch übrig, darzuthnn, dass diese freie Säure nicht blos Kohlensäure sey. — Man kochte desshalb gleiche Quantitäten desselben Blutkuchens in demselben Apparat, aber ohne kohlensauren Baryt, und erhielt hierbei nur: 10,4 Vol. gasförmige Kohlensäure; 100 Vol. des untersuchten Blutkuchens enthielten mithin 10,4 Vol. freier Kohlensäure, und so viel einer andern stärkern Säure, dass durch sie 10,8 Vol. gasförmige Kohlensäure ausgetrieben wurden."

Um die Natur dieser stärkern Säure darzuthun, mischte Herr *Hermann* den Blutkuchen mit Wasser und Schwefelsäure, filtrirte das Magma und unterwarf das Filtrat der Destillation. Das Destillat enthielt Essigsäure, deren Gegenwart übrigens auch, nach des Verfassers Meinung, durch Erscheinungen, die bei der Entmischung des Blutes während der Cholera Statt finden, bestätigt werde. Besonders sey in dieser Beziehung die eigenthümliche Beschaffenheit des Blutes zu berücksichtigen, welches bei höheren Grade der Krankheit so dickflüssig ist, dass es beim Aderlasse nicht aus der Vene fliesst. Von dieser Blutverdickung glaubt er nämlich, dass sie durch Wasser- und Essigsäure-Entziehung entstehe, welche Ausscheidung von Faserstoff aus dem Blute bewirke, und er stützt diese Vermuthung darauf, dass Faserstoff an und für sich in Wasser unauflöslich ist, Essigsäure aber Faserstoff und Eiweiss auflöst; und dass ferner bei 50 Sectionen von Choleraleichen Ausscheidungen von Faserstoff im Herzen sich vorfanden, der polypenartig an den inneren Wände, Muskelbündeln und Klappen des Herzens haftete.

Zur stärkern Bekräftigung dieser Ansicht fügt *Hermann* noch hinzu, dass diese Blutzersetzung erst dann eintrete, nachdem jene wässerigen Ausleerungen erfolgt sind, deren Hauptbestandtheile gerade diejenigen Stoffe sind, die dem Blute fehlen, nämlich: Wasser und Essigsäure. Er

zieht hieraus den Schluss: dass die wässerigen Flüssigkeiten, die von den Kranken nach oben und unten ausgeleert werden, vorher Bestandtheile des Blutes ausmachten, und dass durch deren Entfernung das Blut zersetzt und so der Tod herbei geführt werde.

Durch diese chemischen Versuche glaubt nun *Hermann* gefunden und hinreichend bewiesen zu haben, dass freie Kohlensäure und Essigsäure im Blut enthalten seyen. Da diess nun aber mit allen bis jetzt über die chemische Beschaffenheit des Bluts ausgesprochenen Ansichten im Widerspruche steht, der Gegenstand aber von Wichtigkeit ist, so halte ich dafür, dass es nothwendig sey, diese Untersuchungen wiederholt aufzunehmen und mit grösster Sorgfalt durchzuführen.

Was den ersten Versuch anlangt, welchen *Hermann* als Beweiss für die saure Reaction des Bluts anführt: so habe ich mich überzeugt, dass Lackmustinctur zu einer vollkommenen Beweisführung keinesweges so ausschliesslich hinreichend betrachtet werden könne, dass alle übrigen, zu demselben Zweck anwendbaren Reagentien vernachlässigt werden dürften; da es besonders bei Prüfung einer Flüssigkeit von so intensiv rother Farbe, wie Blut, weit angemessener erscheint, sich des Lackmuspapiers, als der Lackmustinctur zu bedienen, weil diese stets von dem Blutroth etwas geröthet werden muss, während das Reagenspapier, nach Entfernung des anhängenden Blutes durch Abspülen mit Wasser, die Reaction dieser Flüssigkeit deutlich erkennen lässt. Dieserhalb glaube ich auch, dass die stärkere Röthung der Lackmustinctur durch den Blutkuchen, in derselben täuschendeu Ursach ihren Grund habe, da, wie jedermann weiss, der Blutkuchen eine röthere Farbe besitzt. Ueberdiess darf auch beim Gebrauche der Lackmustinctur nicht ausser Acht gelassen werden, dass diese Flüssigkeit, gegen das Licht gehalten, immer röthlich erscheint.

Da nun aber von Seiten *Hermann's* zur Erforschung der sauren Beschaffenheit des Blutes, ausser der Lackmustinctur, weder andere Pflanzenpigmente, deren Farbe

durch Säuren schneller und leichter verändert wird, noch blaues, noch durch verdünnte Säure geröthetes Lackmuspapier angewandt worden ist: so scheint mir seine Ansicht über die saure Beschaffenheit des gesunden Blutes nicht so geradezu annehmbar und durch den Erfolg seiner Versuche nicht hinlänglich bewiesen zu seyn. Eben so glaube ich, dass durch den andern chemischen Versuch, welchen *Hermann* in der Absicht anstellte, um die Natur und Beschaffenheit der stärkern, ausser der Kohlensäure noch im Blute vorhandenen, Säure zu erforschen, keinesweges die Gegenwart dieser Säure bewiesen werden könne, indem es, der Angabe von *Berzelius* *) zu Folge, zu den Eigenschaften der Schwefelsäure gehört, bei der Destillation mit mehreren organischen Stoffen, Entstehung von brenzlicher Essigsäure und schwefeliger Säure zu erzeugen. Hierzu kommt noch, dass, da derselbe Chemiker **) bei seiner chemischen Analyse milchsaures Natron im Blut aufgefunden hatte, nothwendiger Weise auch nachgeforscht werden musste, ob die von *Hermann* entdeckte Säure Essigsäure oder Milchsäure sey, welche letztere durch die Schwefelsäure aus jenem Salz ausgeschieden worden seyn konnte, besonders da derselbe es unterlassen hat die Gründe anzuführen, auf welche er seine Behauptung von der Gegenwart der Essigsäure im Blute stützt. Ueber den Versuch mit kohlensaurem Baryt werde ich im nächstfolgenden zweiten Abschnitt ausführlicher sprechen, und zugleich das von mir bei Wiederholung desselben erhaltene Resultat mittheilen.

II. Abschnitt.

Meine eigenen über diesen Gegenstand angestellten Versuche.

Um mich zuvörderst von der wahren Reaction des Bluts auf zu diesem Zwecke tauglichere Reagenspapiere zu überzeugen, prüfte ich eben abgelassenes, noch warmes

*) Vgl. *Berzelius über die Zusammensetzung der thierischen Flüssigkeiten*, aus dem Engl. übers. v. Dr. *Schweigger* S. 27 (dieser Zeitschrift ält. R. B. IX.)

**) *Berzelius* a. a. O.

Menschenblut, bevor es sich noch in Serum und Cruor geschieden hatte, und wandte hierzu empfindliches blaues Lackmuspapier und ausserdem noch solches an, was durch eine verdünnte Säure schwach geröthet war. Hierbei gab sich sofort eine deutliche und unzweifelhafte alkalische Reaction des Blutes zu erkennen; das mit Säure geröthete blaue Papier erlangte sogleich, wiewohl in geringerem Grade, seine frühere Farbe wieder, während das blaue auch nach einer 24 Stunden lang fortgesetzten Berührung mit dem Blut unverändert blieb; in diesem Zeitraume hatte aber die alkalische Reaction auf das andere Papier so sehr zugenommen, dass es zuletzt seine frühere Farbe völlig wieder erlangt hatte. Auf Curcumepapier brachte das Blut nicht die geringste Wirkung hervor. Hierauf übergoss ich Blut, wie es *Hermann* gemacht hatte, mit Lackmustinctur; es wurde keine merkliche Veränderung wahrgenommen, wiewohl allerdings die Flüssigkeit etwas bräunlich erschien, was ich aber bloss der Röthe des Blutes zuschreibe. Auf gleiche Weise wurde ich getäuscht, als ich andere Pflanzenpigmente anwandte, welche durch die kleinste Menge eines Alkali's oder einer Säure verändert werden, als Veilchensaft, Rosen-, Malven-, Fernambuc- und Rothkohltinctur.

Ich untersuchte ferner, welche Veränderungen Serum und Cruor eines und desselben Blutes, nach der Scheidung von einander, auf die Reagenspapiere hervorbringen möchten. Ich fand die alkalische Reaction des Serums viel bedeutender als die des Blutes vor der Scheidung, und bemerkte, wie dadurch die Farbe der Lackmustinctur, des Veilchensaftes, der Rosentinctur und der übrigen oben erwähnten empfindlicheren Pigmente in eine, wiewohl schwach, doch hinreichend deutlich grüne umgewandelt wurde. Nicht minder hatten auch die mit Curcume gefärbten Reagenspapiere, nachdem sie einige Zeit in dem Serum gelegen hatten, nach 12 bis 18 Stunden eine deutlich braune Farbe angenommen, besonders an den Stellen, wo sie zugleich mit dem Fluidum und der Luft in Berührung gestanden hatten. Blutkuchen, welcher bis zur vollständigen

Einsaugung des Serums zwischen Fliesspapier gelegen hatte, gab gleicher Weise eine alkalische Reaction zu erkennen; geröthetes Lackmuspapier erlangte dadurch seine frühere Farbe vollständig wieder. Auch hier hinderte die intensivere Röthe des Blutkuchens zu erkennen, ob die übrigen von mir angewandten Pflanzenpigmente eine Veränderung erlitten hatten, indem sie stets davon röthlich gefärbt erschienen. Der Erfolg dieses, mit Menschenblut angestellten, Versuches war stets derselbe, so oft er auch wiederholt wurde; auch habe ich mich durch denselben Erfolg vollkommen überzeugt, dass solches Blut, wenn es in dem Augenblicke, wo es aus der eben geöffneten Vene ausfliesst, der chemischen Prüfung in angegebener Weise unterworfen wird, eine schwach alkalische Reaction zeigt, welche nach und nach zunimmt.

Durch die Güte meines verehrten Lehrers, des Herrn Prof. *Langenbeck* wurde mir die Gelegenheit zu Theil, bei zwei durch das Schwert hingerichteten Menschen, deren Leichname sogleich nach dem Tode an das anatomische Theater abgeliefert worden waren, das Blut, welches in den grössern Gefässen in nicht geringer Menge vorhanden war, in so weit chemisch zu untersuchen, um dadurch die genügende Ueberzeugung zu erlangen, dass die Gegenwirkung des Blutes gesunder Menschen auf Reagenspapiere sich der in dieser Beziehung von *Hermann* ausgesprochenen Meinung völlig entgegengesetzt verhält. Ein anderer in derselben Absicht mit Ochsenblut unternommener Versuch gab dasselbe Resultat. Um mich ferner noch zu überzeugen, dass diese Beschaffenheit des Blutes in allen Thierklassen dieselbe sey, stellte ich ähnliche chemische Prüfungen mit dem Blute solcher Thiere an, welche mir zur Untersuchung zu Gebote standen, und ich fand, dass das Blut derselben, ebenso wie das der Menschen, vor und nach der Scheidung in Serum und Cruor, die ursprüngliche Farbe des gerötheten Lackmuspapiers sogleich in geringerem, bald aber in stärkerem Masse wieder herstelle, und dass mit Curcume gefärbtes Papier, in dem Blutwasser eingetaucht, nach einiger Zeit augenscheinlich gebräunt werde;

ebenso fand ich, dass blaues Papier durch das Blut dieser Thiere nicht im geringsten geröthet wurde.

Die Thiere, deren Blut ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, waren folgende:

I. Aus der Classe der Säugethiere:

A) Aus der Ordnung der Handflügler: *Vespertilio murinus*;

B) Aus der Ordnung der Zehenthiere oder Zehenfusser:
a. der Nagethiere: *Mus musculus*, *M. rattus*, *Lepus timidus*, *L. cuniculus*; *b*. der reissenden Thiere: *Talpa europaea*, *Erinaceus europaeus*, *canis familiaris*, *felis catus*.

C) Aus der Ordnung der Einhufer: *Equus caballus*, *E. asinus*.

D) Aus der Ordnung der Zweihufer oder Wiederkauer: *Capra ovis*, *C. hircus*, *Bos taurus*, *Cervus elaphus*, *C. capreolus*.

E) Aus der Ordnung der Vielhufer: *Sus scrofa*.

II. Aus der Classe der Vögel:

A) Landvögel:

a) Aus der Ordnung der Raubvögel: *Falco palumbarius*, *Lanius collurio*.

b) Aus der Ordnung der Spechte: *Sitta europaea*.

c) Aus der Ordnung der Krähen: *Corvus corax*, *C. cornix*.

d) Aus der Ordnung der Singvögel: *Alauda arvensis*, *Turdus iliacus*, *T. pilaris*, *Fringilla domestica*, *F. rubecula*.

e) Aus der Ordnung der Hühnervögel: *Columba oenas*, *Tetrao coturnix*, *Phasianus gallus*, *Meleagris gallopavo*.

B) Wasservögel:

a) Aus der Ordnung der Sumpfvögel: *Scolopax gallinago*.

b) Aus der Ordnung der Schwimmvögel: *Anas anser*, *A. boschas*.

III. Aus der Classe der Amphibien:

a) Aus der Ordnung der Reptilien: *Rana temporaria*, *R. esculenta*, *Lacerta Salamandra*.

b) Aus der Ordnung der Schlangen: *Anguis fragilis*.

IV. Aus der Classe der Fische:
Muraena anguilla, *Salmo trutta*; *S. fario*, *Cyprinus carpio*, *Esox lucius*.

Um aber die Stärke der alkalischen Beschaffenheit des Blutes kennen zu lernen, setzte ich zu einer halben Unze desselben so viel destillirten Essigs, von der Stärke, wie er in unseren Officinen angewandt zu werden pflegt, hinzu, dass es davon vollkommen gesättigt wurde, wozu ungefähr zehn Tropfen erforderlich waren, denn der eilfte oder zwölfte Tropfen brachte schon eine saure Reaction hervor. Dieser chemische Process scheint mir aber ein unverwerflicher Beweis zu seyn, dass *Hermann's* Meinung, dass Essigsäure im Blut enthalten sey, aus einer bereits angeführten, bei seinen Versuchen Statt gefundenen Täuschung hervorgegangen sey, indem ich ausserdem noch in allen über diesen Gegenstand angestellten Versuchen stets Gelegenheit hatte, zu beobachten, wie auch der kleinste Tropfen destillirten Essigs im Blute, dessen kohlensaures Salz vorher durch Essig gesättigt worden war, sogleich eine ausgezeichnete saure Reaction hervorbrachte.

Ich untersuchte jetzt das Blut auf seinen Gehalt an freier Kohlensäure, welches ausser *Hermann* auch *Vogel**) darin aufgefunden zu haben glaubt, indem er erzählt, dass sich aus dem, unter dem Recipienten der Luftpumpe befindlichen, Blut eines eben getödteten Ochsens eine grosse Menge Gas entwickelt habe, welches in Kalkwasser eine starke Trübung hervorbrachte. Dieser Meinung *Vogel's* ist auch *Brande***) beigetreten, welcher den Gehalt des arteriösen Bluts an Kohlensäure auf einen und des venösen Bluts auf zwei C. Z. von diesem Gase für eine Unze Blut schätzt.

Ich wandte zuerst noch warmes Ochsenblut an, und brachte dieses in ein Glasgefäss, welches mit einem Gasleitungsrohre verbunden war, dessen Endmündung in Kalkwasser geleitet wurde. Diesen Apparat stellte ich

---

*) Dieser Zeitschr. ält. R. XI. 401.

**) *Ann. de Ch. et de Phys.* X. 207.

unter den Recipienten einer Luftpumpe. Nach vollständiger Evacuation der Luft konnte indess auch nicht die geringste Menge Kohlensäure entdeckt werden, indem das Kalkwasser nicht einmal eine schwache Trübung erlitten hatte. Die Unmöglichkeit durch diese, mehrere Male wiederholte, und auch mit Menschenblut angestellte Versuche eine Reaction auf Kohlensäure zu erlangen, erweckte in mir anfänglich die Meinung, dass das doppeltkohlensaure Natron, welches der chemischen Analyse zu Folge im Blut enthalten ist, im aufgelösten Zustand unter dem Recipienten der Luftpumpe in einfaches Carbonat zerlegt werde, und dass die dabei frei werdende Säure jene Menge dieser Säure repräsentire, welche von *Vogel* und *Brande*, vermeintlich als frei in dem Blut enthalten, aufgefunden worden war.

Um genauer zu erforschen, ob sich diess also verhalte, brachte ich eine frisch bereitete Lösung von doppeltkohlensaurem Natron in dem besagten Apparat unter den Recipienten der Luftpumpe; aber so viel Sorgfalt ich auch auf das Auspumpen der Luft verwandte, so gelang es mir doch nicht die geringste Menge Kohlensäuregas auszutreiben. Als ich aber so viel destillirten Essig zu dem Blute zugesetzt hatte, dass Reagenspapiere eine deutliche saure Reaction anzeigten, und es dann unter dem Recipienten der Luftpumpe wie zuvor behandelte: so wurde daraus eine solche Menge Kohlensäure entwickelt, dass das Kalkwasser stark davon getrübt ward. Ich glaube daher, dass durch diese mehrmals wiederholten Versuche die Meinung *Hermann's* und Anderer, dass freie Kohlensäure im Blut enthalten sey, vollständig widerlegt werde, indem mittelst der Luftpumpe weder Kohlensäure daraus entwickelt, noch auch die Natronsalze dieser Säure dadurch zerlegt werden konnten.

Ich habe gelesen, dass *John Davy* *) auf gleiche Weise durch Versuche bewiesen habe, dass die Meinung, als enthalte das Blut freie Kohlensäure, irrig sey, indem es ihm

*) *Journ. de Chem. med.* V. 246. — *Jahresbericht* von *J. Berzelius*, übers. von *Wöhler*. Jahrg. 10. S. 233. (1831.) — Vgl. auch *Darwin* (in *Crell's* chem. Journ. I. 186.)

ebenfalls nicht gelingen wollte, aus noch warmem Blut unter dem Recipienten der Luftpumpe Kohlensäuregas auszutreiben, noch auch aus dem durch Wärme darin entstandenen Coagulum Blasen zu entwickeln, was doch nothwendigerweise hätte geschehen müssen.

Diese Resultate führen mich aber zu der Meinung, dass die bis dahin noch zweifelhafte Frage, ob die Bildung der Kohlensäure im Athmungsprocess auf der Stelle in den Lungen, oder erst in dem Blute während der Circulation vor sich gehe, wahrscheinlicher Weise dahin zu entscheiden sey, dass die Kohlensäure in den Lungen selbst im Momente der Respiration erzeugt werde.

Um aber zu erfahren, ob ein kohlensaures Salz die Ursache der alkalischen Reaction des Blutes sey, brachte ich Blut in einem offenen Gefäss unter den Recipienten der Luftpumpe; bei der nachherigen Prüfung mit Reagenspapieren zeigte es dieselbe alkalische Reaction wie zuvor. Als es aber mit destillirtem Essig bis zum Sättigungspuncte versetzt, und dann auf gleiche Weise behandelt wurde: so ertheilte es dem durch Säure schwach gerötheten Lackmuspapiere seine ursprüngliche blaue Farbe wieder. Diess ist meines Erachtens ein zuverlässiger Beweis, dass die alkalische Reaction des Blutes von einem kohlensauren Salze herrühre, und zwar von kohlensaurem Natron, dessen Gegenwart in der Asche des verbrannten Blutes durch die chemische Analyse bereits erwiesen worden ist.

Schon *Rouëlle* *) hatte aus dem Verhalten des Blutwassers gegen Veilchensaft, dessen Farbe dadurch in Grün verändert wird, den Schluss gezogen, dass freies Alkali im Blut enthalten sey, und bei näherer Untersuchung sich überzeugt, dass dieses Alkali Natron sey. Als er nämlich zu einem Theile Serum und zwei Theilen destillirten Wassers etwas Schwefelsäure zusetzte, dann das Ganze bis zur Trockene abdestillirte, von Neuem in Wasser aufnahm und abdampfte, erhielt er daraus Krystalle von schwefelsaurem

*) *Journ. de Med.* XI. Juli 1773. S. 591. (*Crell's* Beiträge I. 3. S. 92.)

Natron; in der Folge wandte er zu diesem Versuche statt Schwefelsäure Essigsäure an und erhielt essigsaures Natron.

Die Versuche, welche ich bis dahin unternommen hatte, hatten mich zum Ueberfluss überzeugt, dass keine freie Säure im Blut enthalten sey, wie solches *Hermann* behauptet hat; indess habe ich doch auch noch jenen von ihm ausgeführten Versuch wiederholt, wo Serum und Cruor mit kohlensaurem Baryt gemischt, in einem mit dem pneumatischen Quecksilberapparate verbundenen Glasgefässe gekocht wurden; nach *Hermann's* Angabe hatte sich hierbei Kohlensäuregas entwickelt, welche nach meinem Dafürhalten nothwendiger Weise von der Zersetzung dieses Salzes durch eine im Blut enthaltene stärkere freie Säure hätte herrühren müssen. Ich habe diesen Versuch wiederholt, um zu sehen, ob wirklich Kohlensäuregas ausgeschieden werde und unter welchen Bedingungen die Bildung dieses Gases vor sich gehe. Anfangs kam nicht die geringste Spur von Kohlensäuregas zum Vorschein, denn das Kalkwasser, worin die Röhre jenes pneumatischen Apparats eintauchte, wurde durch keine einzige Blase kohlensauren Gases getrübt; erst dann, als die Temperatur eine solche Höhe erreicht hatte, dass dabei ein Anbrennen des Blutcoagulums Statt zu finden schien, trat eine Entwickelung dieses Gases ein, jedoch nicht in der Menge, wie *Hermann* sie beobachtet zu haben vorgiebt. Durch diesen Umstand wurde in mir die Meinung erweckt, dass die Kohlensäure, welche jener Chemiker in seinem Versuch entwickelt zu haben versichert, entweder von einem Anbrennen der Mischung, wodurch Kohlensäure erzeugt wird, oder aus dem kohlensauren Baryt selbst hervorgegangen sey, welcher, indem er auf mehrere organische Substanzen zersetzend einwirkt, die Entstehung freier Säure im Blut erst veranlasst haben könnte, wodurch dann Kohlensäure aus dem kohlensauren Baryt ausgetrieben worden wäre.

Ich unternahm nun Behufs der nähern Aufklärung dieses Umstandes mehrere chemische Versuche. Zuerst mischte ich Blutwasser und Blutkuchen mit aufgelöstem einfach kohlensaurem Natron, und kochte die Mischung, um

alles Anbrennen zu verhüten, im Wasserbad in einem Glasgefässe aus, welches mit einem, in Kalkwasser geleiteten, Gasleitungsrohre verbunden war. Ich bemerkte dabei nicht die geringste Gasentwickelung. Hierauf behandelte ich die im Vorhergehenden erwähnte Mischung von Blutwasser und Blutkuchen mit kohlensaurem Baryt in derselben Weise; aber so lang ich auch das Kochen fortsetzen mochte, dennoch wurde nicht die geringste Menge Kohlensäuregas ausgetrieben, und das Kalkwasser blieb ungetrübt. Ich kochte nun das mit dem aufgelösten kohlensauren Natron zerriebene und gemischte Blutwasser sammt Blutkuchen über freiem Feuer aus; doch auch hier wurde kein Kohlensäuregas entwickelt, und es fand auch kein Anbrennen der Mischung Statt, indem es, wie hinlänglich bekannt, dem kohlensauren Natron eigenthümlich ist, dass es das Blut flüssiger macht, dadurch dessen Coagulation und somit auch das leichte Anbrennen der Mischung verhindert. Denselben Vorgang beobachtete ich, als ich trockenes einfach kohlensaures Natron mit Cruor und Serum zerrieb und ebenfalls ohne Anwendung eines Wasserbades auskochte. Eben so konnte ich auch kein Entweichen von Kohlensäure bemerken, wenn ich das Blut allein über freiem Feuer erhitzte; zuletzt entwich, bei gesteigerter Erhitzung, eine geringe Menge derselben in Folge eines Anbrennens des Blutcoagulums. Beim Erhitzen oder beim Kochen des blosen Bluts im Wasserbade wurde keine Entwickelung von Kohlensäure beobachtet, weil hierdurch das Anbrennen desselben vermieden wurde.

Aus diesen sämmtlichen Versuchen geht nun mit der grössten Wahrscheinlichkeit hervor, dass die von *Hermann* beobachtete Kohlensäure-Entwickelung eine Folge des starken Anbrennens der Mischung aus Blut und kohlensaurem Baryt gewesen sey, indem dieselbe Mischung beim Auskochen im Wasserbade kein kohlensaures Gas ausgiebt. Da nun auch die kohlensauren Salze, deren ich mich in diesen Versuchen bediente, nicht zerlegt worden waren: so dünkt es mir zugleich einleuchtend zu seyn, dass durch diese unzweifelhafte und klare Thatsache zur Genüge bewiesen

werde, dass das Blut keine freie, die Kohlensäure an Stärke überwiegende, Säure enthalte, weil, wie alle kohlensauren Salze, auch dieses hierbei eine Zersetzung erlitten und Kohlensäure entbunden haben würde. Auf den Grund dieses Befundes wage ich nun für meinen Theil die Meinung auszusprechen, dass das kohlensaure Natrum, welches im Blut enthalten ist, Bicarbonat sey, welches allmälig, wenn das Blut einige Zeit hindurch sich selbst überlassen bleibt, ohne dass jedoch darin Spuren von Fäulniss oder sonstiger Veränderung erkannt werden könnten, in einfaches Carbonat verwandelt werde, indem die alkalische Reaction des eben aus der Vene ausfliessenden Blutes äusserst schwach ist und nur durch das äusserst empfindliche geröthete Lackmuspapier angezeigt wird, in bei weitem höherem Grade aber hervortritt, nachdem das Blut längere Zeit hindurch dem Zutritte der Luft ausgesetzt gewesen ist. Auch die alkalische Reaction des Serums gegen Reagenspapiere ist Anfangs schwach, nimmt aber nach einiger Zeit so bedeutend zu, dass sie mittelst Curcumapapier erkannt werden kann. Wollte man annehmen, dass das im Blut enthaltene kohlensaure Natrum sich im Zustande von einfachem Carbonate darin befinde, so halte ich dafür, dass in diesem Falle die alkalische Reaction stets dieselbe gewesen seyn würde, nicht allein bei Blut, welches 24 Stunden hindurch dem Zutritte der Luft ausgesetzt gewesen, innerhalb welchen Zeitraumes noch nicht die geringste Spur von Fäulniss eingetreten war, als auch bei solchem, welches eben erst abgelassen worden.

Indess hat doch *John Davy* *) durch Versuche zu beweisen gesucht, dass das in dem Blut enthaltene Alkali kein Bicarbonat sey, indem er fand, dass $\frac{1}{4}$ C. Z. Kohlensäuregas, welches durch eine Unze Bluts absorbirt worden war, daraus weder durch Auspumpen noch durch Erhitzen wieder ausgeschieden werden könne, sich also mit dem Alkali des Blutes verbunden haben müsse. Um hierüber Gewissheit

---

*) *Journ. de Chim. med.* V. 126. — *Jahresbericht* von **Berzelius**, übers. von **Wöhler** X. S. 233 ff. (1831.)

zu erlangen, leitete ich eine Zeitlang eine nicht geringe Menge kohlensauren Gases in vorher wohl umgerührtes Blut, welches davon eine deutlich saure Reaction erlangte, aber auch das absorbirte Gas wieder entliess, wenn es in dem besagtem Bade nur gelind erhitzt wurde.

Nachdem ich nun die zur Erforschung der Frage, ob freie Säure im Blut enthalten sey, angestellten Versuche auseinandergesetzt, und beschrieben habe, so wird es mir, wie ich glaube, erlaubt seyn, dass Ergebniss derselben nochmals kurz zusammenzufassen. Dasselbe besteht nach meinem Dafürhalten in dem klaren Beweise, dass keine freie Säure, und besonders nicht die, welche *Hermann* auffand, in dem Blute gesunder Menschen und der übrigen Thiere enthalten ist, indem einer solchen Behauptung folgende Resultate meiner, mit möglichster Sorgfalt angestellten, Versuche entgegenstehen, nämlich: dass dem Blute vor und nach der Absonderung seines Cruors eine zwar schwache, jedoch ausgezeichnete alkalische Reaction zukommt, welche sich nicht allein dann zu erkennen giebt, wenn es eine Zeitlang sich selbst überlassen gewesen ist, sondern auch in dem Augenblicke, wo es aus der Vene fliesst; — dass das Blut nur dann sauer reagirt, wenn, nach Sättigung seines Alkaligehaltes mittelst destillirten Essigs, die geringste Menge oder der kleinste Tropfen dieser Säure noch hinzu gefügt wird; — dass es gleichfalls eine saure Beschaffenheit besitzt, wenn es Kohlensäuregas absorbirt hat; — dass das warme, eben abgelassene Blut unter dem Recipienten der Luftpumpe keine Kohlensäure ausgiebt, auch dann nicht, wenn es gleichzeitig im Wasserbade, wo kein Anbrennen Statt findet, gekocht wird; — und endlich, dass durch eine gleiche Behandlung von mit kohlensaurem Natron oder Baryt gemischtem Blut ebenfalls nicht die geringste Spur von kohlensaurem Gas entwickelt wird.

Nachschrift des Herausgebers.

Auch von anderen Chemikern sind bereits einige Versuche über die von *Hermann* angeblich entdeckte freie

Säure im Blut angestellt worden, und zwar mit demselben ungünstigen Erfolge, wie die so eben mitgetheilten.

Schon am 1. October (mithin bereits vor der Publication der vorstehenden gründlichen Widerlegung der hypothetischen Entdeckung des Moskauischen Chemikers) schrieb mir Herr Professor *Ficinus* zu Dresden, dass er Blut von einem Menschen, der jährlich Ader zu lassen die Gewohnheit hatte, auf Essigsäure geprüft, aber keine Spur davon in selbigem entdeckt habe. Er destillirte nämlich das Blut unter Zusatz von Phosphorsäure aus dem Wasserbad und untersuchte das Destillat. Dieses gab durchaus keine Spur eines Gehaltes an Säure zu erkennen. Für den Fall, dass der Eiweissstoff des Blutes die Abscheidung der Säure gehindert oder erschwert haben sollte, suchte er sie noch auf folgende Art aufzufinden. Der Rückstand der Destillation ward durch kohlensauren Kalk gesättigt, das Auflösliche mittelst Wasser ausgezogen, eingetrocknet, und abermals unter Zusatz von Phosphorsäure destillirt. Das jetzt erhaltene Destillat war sauer, allein es enthielt keine Essigsäure, wohl aber etwas Kohlensäure, wie die verschiedensten Prüfungen mittelst Baryt, Kalk, Blei u. s. w. deutlich zeigten.

„Die Ausleerungen" (der Cholerakranken), berichtet ferner Herr Professor Dr. *Göppert* zu Breslau in der allgemeinen Cholerazeitung des Professors Dr. *Justus Radius* in Leipzig (No. 33. vom 15. Dec. 1831. S. 131.), „habe ich nur mit Reagentien untersucht, die durch Stuhl aber eben so wenig, wie das Serum des Blutes von saurer Beschaffenheit, wie doch *Hermann* gefunden haben will, gefunden. Letzteres reagirte alkalisch; der Schweiss verhielt sich nicht, wie *Jähnichen* behauptet indifferent, sondern sauer."

Zwar betrachtet *Hermann* gerade umgekehrt eben die alkalische Reaction als charakteristisch für das Blutwasser der Cholerakranken, aber er leitet diese alkalische Reaction doch gerade erst von der durch die Ausleerungen verloren gegangene Säure her. Darum schien auch diese Bemerkung nicht ohne Interesse.

Bei solchen Irrthümern sind auch die übrigen von *Hermann* erhaltenen Resultate sehr verdächtig und man weiss von selbst, was von Theorien zu halten ist, die sich auf solche Grundlagen stützen. Ueberhaupt scheint es, als ob wir von der Chemie wenig Aufschluss über die Natur der bösen Seuche erwarten dürften, welche Europa gegenwärtig durchzieht. So viel der Unterzeichnete davon bis jetzt gelesen, gehört und gesehen hat, glaubt er nicht zu irren, wenn er nur eine ausgebildetere und bösartige Form unserer europäischen Brechruhr in derselben erkennt, und sie in den Kreis derjenigen Krankheiten zieht, welche er in seiner Dissertation *de febrium aestivalium origine atque natura* (Hal. 1824.) näher bezeichnet und beleuchtet hat, was er vielleicht einmal an einem andern Ort ausführlicher nachzuweisen Gelegenheit nehmen wird. Schon *Annesley* hat in einem ähnlichen Sinne sich über die indische Cholera ausgesprochen; was er indess über das gestörte Verhältniss der atmosphärischen Elektricität, als primäre Ursache dieser bösen Krankheit sagt, ist rein hypothetisch und stützt sich nicht einmal auf anerkannte physikalische Principien, vielweniger auf specielle, diesem Gegenstand angemessene, Beobachtungen.

---

2. *Versuche über die desinficirende Kraft erhöheter Temperatur, mit Bezug auf den Vorschlag eines die Stelle der Quarantaine vertretenden Mittels,*

von

William Henry M. D. F. R. S. etc. *)

Es sind bereits einige Jahre verflossen, seitdem ich von einem hiesigen angesehenen, bei der Einfuhr der egyptischen Baumwolle bedeutend betheiligten, Kaufmann aufgefordert wurde, darüber nachzudenken, ob nicht irgend

*) Aus dem *Philos. Magaz. and Ann. of Philos.* N. 5. Novbr. 1831. S. 363. übersetzt von *Ad. Duflos.*

ein Mittel ausfindig gemacht werden könne, mittelst dessen das Einschleppen der Pest in diese Gegend durch jenes rohe Material abzuwehren sey, ohne dabei die bedeutenden commerciellen Opfer zu riskiren, welche der Zwang der Quarantainegesetze den grossen Ladungen dieses Artikels auflegt. Das Chlor hätte können zu diesem Behufe vorgeschlagen werden; aber es ist augenscheinlich unanwendbar, nicht allein in Betracht seiner chemischen Einwirkung auf vegetabilische Substanzen, sondern auch wegen der Nothwendigkeit eines nachherigen Waschens und Trocknens der Baumwolle, um sie von allem noch anhängenden Antheile dieses kräftigen Agens, wovon der geringste Rückhalt deren Verspinnung nachtheilig seyn würde, zu befreien. Bei der Empfehlung eines neuen Mittels zur Zerstörung des Ansteckungsstoffes, erschien es mir als durchaus wesentlich, dass dasselbe unfähig sey, durch seine chemische Wirkung einen nachtheiligen Einfluss auf die Zähigkeit der Fasern auszuüben, insofern das rohe Material dadurch zu den späterhin damit vorzunehmenden Operationen untauglich gemacht werden würde.

Durch diese Einschränkung wurde indess der Spielraum für die Versuche bedeutend eingeschränkt, und es erschien mir in der That, als ich späterhin dem Gegenstande grosse Aufmerksamkeit schenkte, kein anderes Mittel zur Erzielung des beabsichtigten Zweckes geeignet, als die rohe Baumwolle einem solchen Grade von Hitze auszusetzen, welcher, ohne Nachtheil für die Waare, zur Zerstörung jedweden contagiösen Giftes, welches dieselbe aufgenommen haben könnte, hinreichend seyn dürfte.

Dass das Contagium der Pest, von welchem ich annehme, dass es sich in einem zunderartigen Zustand (*in the state of fomites*) befindet, durch eine Temperatur unter dem Siedpuncte des Wassers unschädlich gemacht werden könne, scheint mir in Betracht der Richtigkeit einer, von verschiedenen Reisenden referirten, Thatsache nicht unwahrscheinlich, nämlich: dass die Pest, in den Gegenden wo sie herrschend ist, aufhört, sobald die Witterung sehr heiss wird. „Sehr grosse Wärme", sagt Dr. *Russel* in seiner

Naturgeschichte von Aleppo (Vol. II. S. 339.), „scheint den Fortgang der Krankheit zu hemmen; obschon die Ansteckung und die Sterblichkeit während der ersten heissen Tage des beginnenden Sommers zunimmt, so vermindert doch die Fortdauer der heissen Witterung wenige Tage hindurch die Zahl der neuen Ansteckungen. Der Juli ist heisser als der Juni, und die Jahreszeit, in welcher zu Aleppo die Pest stets aufhört, ist die, wo die Hitze den höchsten Grad erreicht hat.“ An einer andern Stelle desselben Bandes giebt Dr. *Russel* an, dass zu Aleppo im Juni die grösste Hitze 96° F. im Juli 101° F. im Schatten erreiche.

Noch andere Gründe, vom chemischen Gesichtspunct aus betrachtet, schienen mir die Wahrscheinlichkeit zu bekräftigen; dass eine nicht zu hoch gesteigerte Temperatur zur Zerlegung der inficirenden Stoffe oder Contagien hinreichen würde. Es ist wohl wahr, dass wir uns, was die Beschaffenheit des Contagiums anlangt, noch völlig im Dunkeln befinden, indess haben wir doch Ursache zu schliessen, dass es in keinem Falle mit irgend einem der einfachen oder zusammengesetzten Gase identisch ist, welche die Chemie uns kennen gelehrt, und welche auch bei einer Temperatur unter 212° F. keine Veränderung erleiden; denn ein jedes von diesen Gasen ist eingeathmet worden, einige sogar sehr oft, ohne eine specifische Krankheit zu erregen. Die subtilen Gifte, welche die ansteckenden Krankheiten fortpflanzen, sind wahrscheinlich, in ihrer Beschaffenheit als Producte des organischen Lebens und eines krankhaften Zustandes des thierischen Körpers, von zusammengesetzter Natur und werden durch lose und leicht zu trennende Verwandtschaften hervorgebracht, wie sie sich schon in niederem Grade bei einigen Producten des vegetabilischen Lebens darbieten, welche ihre ursprünglichen Eigenschaften verlieren und neue erlangen, wenn sie einer nicht zu hohen Temperatur ausgesetzt werden. So wird die Stärke durch eine mässige Hitze in eine dem Gummi ähnliche Masse verwandelt, und durch schwache chemische Agentien in Zucker. Ein merkwürdiges Beispiel von die-

ser Wirkung der, allerdings bis zu einem höhern Grade gesteigerten, Hitze bietet uns unter den anorganischen Verbindungen die Verwandelung der Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure dar. Es ist wahrscheinlich, dass in den meisten Fällen dieser Art die gesteigerte Temperatur keine Veränderung, weder in der Zahl noch in den Verhältnissen der Atome der Substanzen hervorbringt, sondern nur auf eine Weise, deren Erklärung uns der jetzige Stand der chemischen Wissenschaft noch nicht erlaubt, die Aneinanderreihung dieser Atome modificirt, und so jenen Substanzen neue unterscheidende Charaktere ertheilt.

Im Verfolge der experimentalen Untersuchung schien es mir erforderlich, zwei Umstände festzustellen:

1. Dass die rohe Baumwolle und andere, dem Anscheine nach, giftfangende Substanzen durch die zu ihrer Desinfection nothwendige Temperatur keinen Schaden erleiden.

2. Dass es auf wirklichem experimentalen Wege wenigstens durch ein unzweideutiges Beispiel bewiesen werde, dass der Ansteckungsstoff bei dieser Temperatur zerstörbar sey.

I. Behufs der Feststellung des ersten Punctes unterwarf ich im August 1824 eine Quantität roher Baumwolle einer trockenen Temperatur von 190° F., welche im Innern eines doppelwandigen Kessels durch Hülfe von Wasserdämpfen zwei Stunden lang unterhalten wurde. Als darauf durch Herrn *Garnett* die Baumwolle untersucht wurde, fand er sie so wesentlich beschädigt, dass vorerst jedes Vorhaben, diese Reinigungsmethode in Anwendung zu bringen beseitigt wurde. Denselben nichtsversprechenden Erfolg gab auch Baumwollengarn, nachdem es im gesponnenen Zustande zwei Stunden hindurch einer Temperatur von 190° F. ausgesetzt worden war. Nach einer Abkühlung von einer viertel Stunde, wurde es mit Garn von derselben Feinheit, welches nicht erhitzt worden war, verglichen; die Resultate waren folgende:

Eine Stränge (*a hank*) Einschlaggarns, wovon vierzig auf das Pfund gehen, erforderte, um zu zerreissen, ein Gewicht von . . . . $246\frac{1}{4}$ Pfund.

Eine Stränge desselben Garns, welche bis zu 190° erhitzt und wieder abgekühlt worden war, erforderte . . $166\frac{2}{3}$ Pfund.

Die Festigkeit des Garns, in dieser Weise nach seiner Fähigkeit Gewichte zu tragen gemessen, hatte also durch Erhitzung eine Verminderung von einem ganzen Drittel erlitten. Der Ueberrest des so erhitzten Garns, welcher in einem Keller bei Seite gelegt worden war, dann zufälliger Weise am vierten Tage wieder untersucht wurde, hatte eine auffallende Veränderung erlitten, was zu einer wiederholten Prüfung seiner Festigkeit führte. Das Resultat war nun, dass eine Stränge desselben Garns jetzt ein Gewicht von $241\frac{1}{4}$ Pfund trug, dass es also sehr nahe seine ursprüngliche Zähigkeit wieder erlangt hatte.

Unausweichliche Umstände nöthigten mich um diesen Zeitpunct die Untersuchung abzubrechen, und der Anlass, sie fortzusetzen, verminderte sich um vieles, als mit dem Wechsel der Jahreszeit der dringende Uebelstand, welcher dazu Veranlassung gegeben hatte, aufhörte. Erst neuerlich wurde meine Aufmerksamkeit wieder darauf hingezogen durch den nur zu gegründeten Schrecken, welcher den europäischen Continent ergriffen und sich auch in etwas geringerem Grad über die hiesige Gegend verbreitet hat, in Folge der verheerenden Wirkungen einer Krankheit, deren contagiöse Beschaffenheit höchst wahrscheinlich gemacht worden, und von welcher man, gleichwie von anderen ansteckenden Krankheiten, vermuthen kann, dass sie der Verschleppung durch Zunder (*fomites*) fähig sey.

Es ist demnach von grosser Wichtigkeit, ein wirksames und leicht anwendbares Mittel ausfindig zu machen, mittelst dessen die ersten Funken dieser Krankheit bei ihrem Eindringen in diese Gegend erstickt werden können, mit gleichzeitiger Vermeidung eines grössern Nachtheils, als mit den individuellen Interessen und der commerciellen Wohlfahrt verträglich ist.

Das erste was mir bei Wiederaufnahme der Untersu-

chung wünschenswerth erschien, war die zweifellose Entscheidung: ob rohe Materialien, fabricirte Waaren und Kleidungsartikel ohne allen Nachtheil einer trockenen Temperatur von nahe an 212° F. ausgesetzt werden könnten. Von rohen Materialien wandte ich Baumwolle an, als eins von denen, welche ich, örtlicher Vortheile wegen, am besten den nothwendigen Prüfungen unterwerfen konnte; ich hatte dabei das Glück, mich des eifrigen Beistands eines Freundes (*Peter Ewart* jun. Esq.) zu erfreuen, welcher in der Branche der Spinnerei dieses Fabricats angestellt ist. Rohe Baumwolle, von gewöhnlicher Trockenheit und frisch aus dem Ballen genommen, wurde zwei oder drei Stunden lang einer constanten Temperatur von 180° F. in einem durch Wasserdampf von gewöhnlicher Dichtigkeit geheitzten Kessel ausgesetzt. Sie verlor gemeiniglich zwischen zwei und drei Unzen vom Pfunde. Die Wirkung auf die Waare fiel nach dem Ausspruch von competenten Personen nachtheilig genug aus, um alle Hoffnung zu benehmen, dass die Baumwolle noch nutzbar gemacht werden könnte. Sie wurde für verdorben in einer Weise, die man in der technischen Sprache zerfast (*fuzzy*) nennt, und für untauglich zu den Operationen erklärt, welche der Verspinnung derselben zu Garn vorhergehen müssen. Als sie indess zwei oder drei Tage lang in einem ungeheizten Zimmer bei Seite gelegt worden war, bot ihr Ansehen eine grosse Veränderung dar, und es fand sich bei der Prüfung, dass sie, gleich der in der gewöhnlichen Weise angewandten Baumwolle, fähig sey, zu vollkommenem Garne versponnen zu werden. Bei genauer Prüfung der daraus gesponnenen Fäden, zeigte eine Stränge desselben ganz das nämliche Gewicht, wie eine andere, welche aus frisch von dem Ballen genommener Baumwolle gesponnen worden war. Diese durch wiederholte Versuche ausser Zweifel gesetzte Thatsache beweist, dass erhitzte Baumwolle, nach Wiederaufnahme ihrer hygrometrischen Feuchtigkeit, ihre Zähigkeit wieder erlangt und zu den Fabricationszwecken eben so tauglich wird, wie jede andere.

Fabricirte Artikel aus Baumwolle, Seide und Wolle, sowohl für sich allein, als auch gemischt, in Fabricaten zu

Kleidungsgegenständen, wurden zunächst derselben Behandlung unterworfen. Es befanden sich darunter absichtlich einige Fabricate von den vergänglichsten Farben und dem zartesten Gewebe. Nachdem sie drei Stunden hindurch einer Temperatur von 180° F. ausgesetzt, und dann einige Stunden lang in einen ungeheitztem Zimmer hingestellt worden waren, wurden sie von einem sehr competenten Richter, welcher auch die Proben geliefert hatte, als in jeder Beziehung vollkommen unbeschädigt anerkannt. Pelzwerke und Federn, in derselben Weise erhitzt, erlitten keine Veränderung; und es kann auch kein Zweifel obwalten, dass wenn der Apparat mich in Stand gesetzt hätte, die Dichtigkeit des Dampfes zu erhöhen, eine Temperatur über 212° gleichermassen keinen nachtheiligen Einfluss auf dieselben zarten und kostbaren Gegenstände ausgeübt haben würde.

II. Der wichtigste Punct, welcher nun noch festzustellen war, und von welchem der Nutzen der Untersuchung abhing, war die Frage: ob eine Temperatur unter 212° F. fähig sey das Contagium der Zunder (*fomites*) zu zerstören. Die Erforschung dieses Gegenstandes ist sehr delicat und schliesst sehr grosse Schwierigkeiten in sich. Es stand ganz ausser meiner Macht, die Wirkung der Hitze auf jene Contagien zu prüfen, wodurch sich die furchtbaren Krankheiten, Cholera, Pest, Scharlach, Typhus u. s. w. verbreiten. Der einzige Weg, durch welchen ich zu einem analogen Schluss in Hinsicht auf den zerstörenden Einfluss der Wärme gegen dergleichen Contagien gelangen konnte, war die Bestimmung dieses Einflusses auf eine Art inficirenden Stoffes, welcher in berührbarer Form angewandt, und in solcher auch den Versuchen unterworfen werden konnte, und endlich nach diesen vorangegangenen Versuchen abermalige rechtfertigende Prüfungen auf gesunde Personen zuliess. Nichts erschien mir in dieser Beziehung so geeignet allen diesen Bedingungen zu entsprechen, als die Kuhpockenmaterie. Als ich meine Absichten dem Herrn *Robertson*, einen der Wundärzte des Manchester Kindbetterinnen-Hospitals mittheilte, verschaffte mir derselbe Pockenlymphe, welche aus Pusteln

von unzweideutiger Beschaffenheit entnommen war; und besorgte, nachdem diese Lymphe jenen hohen Temperaturen ausgesetzt worden war, die Einimpfung derselben, auf gewöhnlichem Wege, in die Arme gesunder Kinder. Herr *Gee*, Hausapotheker des Hospitals, leitete die Versuche und zeichnete die Resultate auf.

1. Impfstoff, bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre auf einem kleinen Glasscherben eingetrocknet, wurde vier Stunden hindurch einer Temperatur von 180° F. ausgesetzt. Drei gesunde Kinder, von geeignetem Alter, wurden mit dieser Materie ohne Erfolg geimpft; als ihnen hierauf frische Materie eingeimpft wurde, so trat der gehörige Erfolg ein.

2. Lymphe, welche einen gleichen Zeitraum hindurch bis zu einer zwischen 120° und 140° wechselnden Temperatur (gemeiniglich von 130°) erhitzt worden war, wurde ohne Wirkung in die Arme zweier gesunder Kinder eingeimpft, welche nachher mit Erfolg mit frischer Materie geimpft wurden.

3. Vier Glasscherben, worauf frische Impfmaterie gebracht worden, wurden einen Zeitraum von zwei bis drei Stunden hindurch in einer Temperatur nicht unter 160° und nicht über 165° F. erhitzt. Die Versuche damit wurden dann von Herrn *Gee* in angemessener Weise so abgeändert, dass von jeder Portion der getrockneten Materie blos auf den einen Arm des gesunden Kindes, auf den andern Arm hingegen frische Materie eingeimpft wurde. Bei jedem der angestellten Versuche verhielt sich die erhitzte Materie erfolglos; dagegen brachte die, welche bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre getrocknet worden war, stets die gehörigen Pusteln hervor.

4. In der Absicht eine genugsame Menge von Beispielen zu erhalten, ersuchte ich Herrn *Marsden*, Hauswundarzt des *Manchester Royal Infirmary*, Versuche mit guter Lymphe anzustellen, welche ich von ihm erhalten und der Einwirkung der Wärme ausgesetzt hatte. Eine Probe derselben war zwei Stunden, eine andere vier Stunden hindurch einer constanten Temperatur von 150°, eine dritte

Probe zwei Stunden und eine vierte 4 Stunden lang einer Temperatur von 172° F. ausgesetzt gewesen. In keinem Falle brachte die eine oder die andere Probe, bei der, in gewöhnlicher Weise damit ausgeführten, Einimpfung Pockenpusteln hervor.

5. Um auch niedrigere Temperaturen zu prüfen wurde eine andere Portion der Impfmaterie drei Stunden hindurch einer gleichförmigen Hitze von 120° F. ausgesetzt. Zwei Kinder, denen diese Materie von Herrn *Gee* eingeimpft worden war, wurden inficirt, und die Pusteln waren in beiden Fällen wohl charakterisirt. Von ihren Armen war die Materie entnommen, mit welcher obige vier Kinder eingeimpft worden waren, bei denen die Krankheit sich in der ausgezeichnetesten Weise einstellte.

Aus den eben referirten Versuchen kann nun als ausgemacht gefolgert werden:

1. Dass der Impfstoff durch eine Temperatur von 120° keine Zerlegung erleidet; auch ist es wohl wahrscheinlich, dass er ohne Verlusst seiner Wirksamkeit eine noch um einige Grade höhere Temperatur zu erleiden fähig ist;

2. Dass dieselbe Lymphe durch eine Temperatur von 140° ihre Wirksamkeit vollständig verliert.

Können wir nun wohl hieraus folgern, dass jene subtilen animalischen Gifte, welche sich als Zunder in einem schlummerähnlichen Zustande befinden, auf gleiche Weise durch dieselben einfachen Mittel ihrer Furchtbarkeit beraubt werden können? Die Erwartung beruht ganz auf der Analogie, aber die Analogie erscheint mir hinreichend genug begründet, um die Anstellung von Versuchen in dieser Beziehung wünschenswerth zu machen, daher ich auch Gegenwärtiges lediglich in dieser Absicht den aufgeklärten Aerzten dieser oder anderer Gegenden, welche die Mittel in Händen haben, diese Folgerung durch Versuche mit subtileren und kräftigeren Contagien entweder zu bethätigen oder zurückzuweisen, zur Berücksichtigung vorlege. Bis dahin indess, wo die Richtigkeit der Analogie durch eine hinreichende Anzahl von Thatsachen der letztern Classe festgestellt seyn wird, können allerdings noch keine aus-

gedehnten praktischen Massregeln mit Sicherheit darauf begründet werden.

Sollte sich jedoch ein günstiges Resultat aus diesen Vorschlägen ergeben, so könnte nichts leichter oder mit weniger Kosten in der Ausführung, oder auch mit mehr Bequemlichkeit in der Anwendung verbunden seyn, als eine Vorrichtung, um die aus inficirten Plätzen eingebrachten Artikel, in welcher Menge es auch sey, durch die Wirkung einer trockenen Hitze zu desinficiren, ohne diesen Stoffen die kleinste Beschädigung zuzufügen. Ein doppelter Kessel aus Kupfer, oder verzinntem oder auch gegossenem Eisen, von irgend einer angemessenen Form, mit einem hinreichenden Zwischenraume zwischen beiden Kesseln zur Aufnahme des Dampfes und einem inneren Raume von gehöriger Grösse, um als Behältniss für die zu desinficirenden Gegenstände zu dienen, ist der wesentliche Theil der Vorrichtung. Um zu verhindern, dass kein Antheil des Giftes unzersetzt und in einem noch wirksamen Zustand entweiche, kann ein an einem Ende offenes Rohr aus diesem Behältniss in den Schornstein, oder noch besser, nach dem Feuerungsplatz unter dem Kochkessel geführt werden, wodurch dann die Zerstörung der contagiösen Effluvien gesichert seyn würde. Die Gegenstände dürften nicht fest verpackt, sondern lose in das Behältniss gethan werden, damit ein jeder Theil derselben der nothwendigen Temperatur ausgesetzt werden könnte. In solchen Fällen, wo zu befürchten stände, dass, durch zu starkes Trockenen, irgend einer Substanz ein Nachtheil erwachse, kann mittelst eines Rohrs eine geringe Menge Dampf aus dem Dampfkessel in das Behältniss übergeführt werden. Jeder Seehafen, worin Schiffe mit verdächtigen Gesundheitspässen einlaufen, sollte mit einer solchen, in einem dem Bedürfniss angemessenen Massstab ausgeführten, Vorrichtung versehen werden. Auf dem Continente müsste in jedem, zur Abwehr der Einschleppung der ansteckenden Krankheiten bestimmten, Gränzplatz eine ähnliche Massregel Statt finden.

Es ist einleuchtend, dass diese Vorsichtsmassregeln keine Sicherheit gegen die Gefahr des Ausbrechens einer

ansteckenden Krankheit gewähren kann bei einer der Ansteckung bereits ausgesetzt gewesenen Person, bei welcher sich die Symptome der Krankheit noch nicht gezeigt haben; die aus dieser Quelle entspringenden Gefahren sind übrigens bei weitem weniger zahlreich, als diejenigen, welche durch Zunder entstehen; auch können sie leicht und mit Erfolg abgewehrt werden, wenn die für inficirt gehaltene Person während eines, die festgestellte Schlummerzeit des Krankheitsstoffs im thierischen Körper übersteigenden, Zeitraums abgesperrt gehalten wird. Auch ist mit diesem Vorschlage nicht gemeint, dass die Anwendung der chemischen Desinfectionsmittel, besonders der Chlorpräparate, in Krankenzimmern, oder bei solchen Gegenständen und Fabricaten, welche davon keinen Nachtheil erleiden, unterlassen werden soll.

Vermischte Notizen.

---

1. *Leichte Zerstörbarkeit von Platingefässen,*

vom

Professor *Gustav Bischof* in Bonn.

Da Platintiegel immer zu den kostbareren chemischen Apparaten gehören, so dürfte die Mittheilung von einigen Erfahrungen über die leichte Zerstörbarkeit derselben nicht ganz überflüssig seyn. Unlängst äscherte ich einige Filter, auf denen sich nur Spuren von phosphorsaurem Baryt befanden, nach einander in einem Platintiegel ein. Obgleich ich, wie ich stets zu thun pflege, das zusammengefaltete Filtrum mit nach oben gekehrter Spitze mit der Zange über den glühenden Tiegel hielt, um durch den freieren Luftzutritt die Verbrennung zu beschleunigen *), so dass also die

*) Mein Assistent, Herr *Gutheim*, machte die richtige Bemerkung, dass es während des Einäscherns eines Filtrums kei-

glühende Kohle des Papiers nur in geringe Berührung mit dem Platin kam: so bekam doch der Tiegel ein kleines Loch. Man sieht hieraus, dass dennoch eine Reduction des phosphorsauren Salzes durch die glühende Kohle des Papiers statt hatte, und der reducirte Phosphor den Tiegel durchbohrte.

Früherhin habe ich auch einmal einen Platintiegel beim Einäschern eines Filtrums, worauf schwefelsaures Bleioxyd gesammelt worden, beschädigt. Da in diesem Falle die Kohle des Papiers das Bleioxyd reducirte, so sieht man, wie bedenklich es ist, selbst schwefelsaures Bleioxyd, welches von dem Filtrum abgenommen worden, im Platintiegel auszuglühen; denn bei Gegenwart einiger Papierfasern oder anderer organischer Substanzen läuft man leicht Gefahr, denselben zu beschädigen.

Dass man beim Glühen von Metalloxyden, welche zum Sauerstoff schwächere Verwandtschaft haben, den Platintiegel nicht bis zum Weissglühen kommen lassen darf, bemerkt *Berzelius* in seinem Lehrbuche. Ich habe, als ich anfing mit chemischen Versuchen mich zu beschäftigen, einmal Wismuthoxyd in einem Platintiegel bei Rothglühhitze

neswegs vortheilhaft sey, den Docht der Weingeistlampe so hoch zu stellen, dass die Flamme über den Tiegel schlägt. In diesem Falle befindet sich nämlich das Filtrum mitten in der Flamme, und wegen des sehr beschränkten Zutrittes der atmosphärischen Luft erfolgt die Verbrennung nur sehr langsam, selbst wenn man den bekannten Kunstgriff anwendet, mittelst eines an den Rand des Tiegels in geneigter Ebene gelehnten kalten Körpers, wozu man sich wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Platins, am besten einer Platte oder eines Löffels von diesem Metall, bedient, die Flamme zu unterbrechen, und einen Luftstrom zu veranlassen. Es ist daher am zweckmässigsten, den Tiegel zuerst in die volle Hitze zu bringen; dann oben, wenn er glüht, die Flamme zu mässigen, und das Einäschern des Filtrums vorzunehmen. Nichtsdestoweniger äschern sich manche Filtra, besonders solche, auf denen phosphorsaure Salze gesammelt, oder durch welche Säuren, namentlich Schwefelsäure filtrirt worden, selbst bei nachherigem noch so sorgfältigen Auswaschen, sehr schwierig ein. *B.*

geglüht, und derselbe ist dabei so beschädigt worden, dass er ganz unbrauchbar wurde.

Weil nun Platintiegel, welche zum Ausglühen von Substanzen gebraucht werden, durch geringfügige Ursachen so leicht beschädigt werden können: so ist es gewiss weit zweckmässiger, sich der kleinen Porcellantiegel zu bedienen, welche die Berliner Porcellanfabrik in so vorzüglicher Qualität und um den so billigen Preis von drei Silbergroschen liefert. Diese kleine Tiegelchen vertragen bedeutende Temperatur-Abwechslungen, ohne zu springen. Die meisten der darin ausgeglühten Substanzen lassen sich leicht und rein herausnehmen, und selbst wenn sie geschmolzen werden, kann man sie meistens durch Säuren herausschaffen. Dazu kommt noch, dass der Porcellantiegel länger die Wärme zurückhält, so dass man also Zeit hat, die ausgeglühte Substanz noch warm zu wägen. Es giebt gewiss sehr wenig Fälle, in denen der Porcellantiegel dem Platintiegel für diesen Zweck nachstünde; sehr viele aber, wo er Vorzüge vor diesem hat.

---

2. *Ueber die Löslichkeit des Silberoxydacetats in Salpetersäure*,

vom

Ober-Bergcommissär Dr. *Dumenil* in Wunstorf.

Im 24. Bande der zweiten Reihe dieser Zeitschrift bemerkte ich bei Gelegenheit der Reinigung des Silbers vom Kupfer durch Präcipitation jenes mittelst eines Acetats, dass man den Niederschlag noch feucht in Salpetersäure lösen, die Flüssigkeit abrauchen, gegen das Ende dieser Operation etwas Salpetersäure hinzusetzen, und den Rückstand zu Höllenstein schmelzen könne; hierauf ist im 38. Bande des *Buchner*'schen Repertoriums entgegnet, dass man dieser Methode vergebens gefolgt sey, weil das Silberoxydacetat sich in Salpetersäure so sehr unlöslich zeigte, dass diese selbst siedend damit in Berührung gebracht, nicht

einmal durch Hydrochlorsäure die geringste Spur Silber angegeben habe. Es ist augenfällig, dass hier ein grosser Irrthum obwalte, aber nicht welcher Umstand ihn verursachte, desshalb hielt ich es der Mühe werth, meine frühere Arbeit zu wiederholen.

Die Erfahrung, dass Silberoxydborat, wenn es für sich, oder mit der Salzmasse, die nach Abtrennung desselben übrigbleibt, scharf eingetrocknet wird, weit schwerer löslich erscheint *), als wenn man es sogleich auf das Filter wirft u. s. w., bewog mich unter diesem Gesichtspunct auch das essigsaure Silberoxyd zu prüfen. Ich neutralisirte daher concentrirte Essigsäure mittelst einer Lösung von kohlensaurem Natron, und mischte, nachdem ich mich von der Abwesenheit jeder Spur, vielleicht zufällig hinzugekommenen Chlors überzeugt hatte, reichlich Silberoxydnitrat hinzu, brachte das entstandene Coagulum auf Papier, liess die selbigem beigemengte Flüssigkeit gehörig abtröpfeln, und wusch den Rückstand vier Mal hinter einander, im abwechselnd verstopften Trichter, aus. Als nach einigen Stunden nichts mehr durchlief, trug ich von dem steif gewordenen Filterinhalte Klumpen einer Haselnuss gross in wenig Salpetersäure von 1,22 Eigengewicht, und sah mehrere derselben, kaum mit der Säure in Berührung gekommen, sogleich verschwinden, in dem Masse, dass die Auflösung bald zu dem doppelten Volum der Säure anschwoll, und vollkommen wasserhell blieb. Auch getrocknetes Silberoxydacetat löste sich schnell in Salpetersäure von erwähnter Stärke auf. Ich unterliess jetzt jeden fernern Versuch als überflüssig.

Als ich mich eines Kaliacetats, dessen Basis aus

*) Auf welche letztere Eigenschaft, verbunden mit gewissen von Anderen nicht genau beachteten Vorsichtigkeitsmassregeln, ich eine Methode zur annähernden Bestimmung der Boronsäure (und nichts weiter), mit der Bitte um Nachprüfung, vorschlug; aber bei näherer Untersuchung als trügerisch erkannte. Ich freue mich durch diesen Vorschlag wenigstens Gelegenheit zu schönen Arbeiten über die Mischung der Silberoxydborate gegeben zu haben.

Weinstein gezogen war, zur Präcipitation bediente, erhielt ich ein Silbersalz, welches nach dem Auswaschen viel Silberchlorid hinterliess.

Nachschrift des Herausgebers.

Es schien gut, den Grund des in der vorigen Notiz berührten auffallenden Widerspruches nicht so ganz auf sich beruhen zu lassen. Ich ersuchte daher den Gehülfen des pharmaceutischen Instituts, Herrn *Duflos*, jene Versuche gefälligst wiederholen zu lassen. Sie hatten genau den von Herrn Dr. *Dumenil* angegebenen Erfolg; in Salpetersäure von angegebener Stärke löste sich das essigsaure Silberoxyd fast mit derselben Leichtigkeit wie Zucker. In höchst concentrirter und selbst in rauchender Salpetersäure blieb es indess wirklich ungelöst; aber auch Silberoxyd und salpetersaures Silber lösten sich nicht auf in höchst concentrirter Salpetersäure, und aus der wässerigen Auflösung wurde das salpetersaure Silber durch Salpetersäure, nach Massgabe der Concentration beider Flüssigkeiten, in derselben Weise niedergeschlagen, wie der salzsaure und salpetersaure Baryt aus seinen wässerigen Lösungen durch Salz- und Salpetersäure. (Vgl. oben S. 79. Anm.)

Man muss also annehmen, dass zu den Versuchen, aus welchen die Unlöslichkeit des essigsauren Silberoxyds in Salpetersäure sich ergab, concentrirtere Säure angewandt worden sey, wie von Herrn Dr. *Dumenil*.

---

3. *Ueber Atropin und Hyoscyamin,*

vom

Hofrath Dr. *R. Brandes* *).

Vor einigen Jahren schrieb ich Ihnen über die Darstellung der wirksamen Principe aus den narkotischen Pflanzen, die ich nach den früheren Erfahrungen über das Coniin **)

---

*) Aus einem Briefe an den Herausgeber.

**) Eine treffliche Untersuchung über das Coniin von unserm verdienstvollen *Geiger*, deren Resultate die Natur dieses Stof-

und nach Entdeckung des Nicotins für flüchtige Alkaloide hielt. Ich hatte damals mehrere dieser Basen dargestellt; überhäufte und anderweitige Arbeiten liessen mich diese Untersuchungen nicht beenden. Kürzlich habe ich wieder Atropin und Hyoscyamin dargestellt. Beide kommen mit dem Nicotin sehr überein; stellen durchsichtige, farblose, ölartige Flüssigkeiten dar; werden an der Luft leicht zersetzt, in festverschlossenen Gläsern halten sie sich ziemlich; wirken höchst giftig. Von sehr verdünntem Atropin starb ein Sperling, nachdem er einige Tropfen erhalten, nach einer halben Stunde; von concentrirter Auflösung reichte ein Tropfen hin, augenblicklich den Tod zu bewirken, so schnell fast wie durch Blausäure. In einem der nächsten Hefte der Annalen *) werden Sie eine nähere Beschreibung dieser merkwürdigen Körper finden.

---

fes erst recht in klares Licht setzen, und für Pharmaceuten und Aerzte auch von nicht geringer praktischer Wichtigkeit sind, findet sich in dessen Magazin B. XXXV S. 72 ff. u. 259 ff. Das ungemein leicht sich zersetzende Coniin ist ein flüchtiges Alkaloid, das nur im frischen Kraute und besonders reichlich in selbst trocknem und altem Saamen an eine nicht näher bestimmte Säure gebunden und durch dieselbe fixirt, sich vorfindet, durch Destillation mit fixen Alkalien aber, welche zugleich die empfindlichsten Reagentien auf dasselbe bilden, leicht abgeschieden werden kann. Es muss Stickstoff in reichlicher Menge enthalten, denn, wenn es sich zersetzt hat, entwickeln die reinen fixen Alkalien viel Ammoniak. Herr Professor *Geiger* verspricht seine Untersuchungen fortzusetzen, und wir werden demnach bald im Besitz einer vollständigen Kenntniss dieses merkwürdigen Körpers seyn.
D. H.

*) Der *Annalen der Pharmacie* nämlich, zu deren Herausgabe sich die Herren *Brandes*, *Geiger* und *Liebig* in der Weise vereinigt haben, dass sie in Zukunft als gemeinschaftliche Fortsetzung von *Brandes's* Archiv und *Geiger's* und *Liebig's* Magazin erscheinen werden. Wer an dem wissenschaftlichen Aufstreben der Pharmacie nur einigen Antheil nimmt, wird sich gewiss dieses Unternehmens freuen und demselben nicht nur den glücklichsten Fortgang wünschen, sondern auch gern in seinem Kreise so viel als möglich zur Sicherung desselben beitragen helfen. *D. H.*

Elektricität und Elektrochemie.

1. *Ueber die Identität der chemischen Wirkungsart der einfachen galvanischen Kette und der Volta'ischen Säule*,

eine Kritik der Schrift des Herrn Professors *N. W. Fischer*: „*das* Verhältniss der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität;"

von

C. H. Pfaff in Kiel.

(Fortsetzung von S. 1 ff. im vorigen Bande.)

II. Herr *Fischer* hat in seiner dritten Abhandlung die ganze chemische Wirksamkeit der Säule an die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom derselben gebunden, dessen Wasserstoff durch seine chemische Anziehung zum Sauerstoff zunächst und unmittelbar alle chemischen Zersetzungen und namentlich die Metallreductionen bedingen soll, und läugnet jede anderweitige unmittelbar durch den elektrischen Strom erfolgende Zersetzung im Kreise derselben. Er stützt sich hierbei besonders auf den Umstand, dass nur diejenigen Metalloxyde durch die Säule reducirt werden, auf welche auch in gewöhnlicher chemischer Weise der Wasserstoff reducirend wirke, hingegen diejenigen Metalloxyde, wie Chrom-, Molybdaen-, Scheel-, Titanoxyd, die auch sonst durch den Wasserstoff nicht reducirt werden können, gleichfalls in der *Volta*'ischen Säule der Reduction widerstehen. Indessen hätte Herr *Fischer*, auch abgesehen von so vielen Erscheinungen, welche durch die elektrische Thätigkeit der Säule bedingt sind, durch die einfache Ansicht von der Irrigkeit dieser Behauptung

überzeugt werden sollen, dass wenn der elektrische Strom, oder wie sich Herr *Fischer* ausdrückt, die elektrische Spannung der Polardräthe ein *chemisches Verhältniss* hat, schlechterdings nicht einzusehen ist, warum dasselbe auf eine blosse Zersetzung des Wassers eingeschränkt seyn sollte; denn dieses chemische Verhältniss ist ja eben nichts Anderes als eine zersetzende Wirksamkeit, deren Gränze nur durch den Grad der jedesmaligen Verwandtschaft, womit die zu trennenden Bestandtheile zusammenhangen, bestimmt seyn wird, und also auch in Beziehung auf alle diejenigen Verbindungen sich als *zersetzend* wird beweisen *können* und *müssen*, deren Bestandtheile schwächer zusammenhangen, als die Bestandtheile des Wassers, von denen es sehr viele giebt, namentlich alle diejenigen Metalloxyde, die durch den Wasserstoff leicht zersetzt werden, manche Säuren die ihren Sauerstoff leicht fahren lassen u. s. w. Doch ohne bei dieser, zwar bündigen, aber doch nur theoretischen, Beweisführung stehen zu bleiben, lehren uns eine Menge von Erfahrungen, die an der Säule vorkommen, dass jenes von Herrn *Fischer* aufgestellte Erklärungsprincip durchaus nicht ausreichend ist. Ich erinnere nur an die Zersetzung des *Ammoniaks*, dessen Wasserstoff am negativen, der Stickstoff am positiven Pol auftritt, die Zersetzung der Verbindungen von Chlor und Jod oder Brom, wo letztere um den negativen, ersteres um den positiven Pol sich ansammeln, ohne dass eine Wasserzersetzung dabei mit im Spiele wäre, wie die zahlreichen Versuche *Davy's* *) über die Zersetzung von Salzen z. B. von schwefelsaurem Kali, salzsaurem Baryt, die sich nicht in unmittelbarer Berührung mit den Polardräthen befanden, sondern in einem Mittelgefässe, das mit den zwei Röhren, in welche die Polardräthe reichten, durch Amianth in Verbindung stand. Hier entwickelte sich wie gewöhnlich das Wasserstoffgas am negativen, das Sauerstoffgas am positiven Drathe (wenn dieser nämlich aus einem nicht oxydabeln Metalle wie Gold oder Platin bestand), zugleich wurde aber auch das Salz zersetzt,

*) *Physikalisches Wörterbuch.* IV. 2. Abthl. S. 909.

und das Kali oder der Baryt gelangten nach der Röhre des negativen Drathes, die Säure nach derjenigen des positiven. Unmöglich kann Herr *Fischer* hier zu einer vorausgegangenen Reduction des Kalis oder Baryts durch den Wasserstoff, der ja als Gas frei wurde, und eine nachherige Wiederherstellung der Grundlagen durch neue Oxydation der Metalle vermittelst Wasserzersetzung, seine Zuflucht nehmen, und um so weniger, da ja alsdann Wasserstoff in dem Mittelgefässe sich hätte entwickeln müssen, wovon jedoch dort keine Spur zum Vorschein kömmt. Da Herr *Fischer* seine Augen gegen die Evidenz von Thatsachen nicht verschliessen konnte: so musste er auch Rechenschaft von jener Zersetzung der Salze, und dass die Säure und Grundlage getrennt von einander gehalten werden, geben. Neben der Wasserzersetzungskraft schreibt er demnach den Polardräthen eine zweite Kraft zu, nemlich Bestandtheile in Trennung von einander zu halten, welche eine grosse chemische Verwandtschaft zu einander haben; aber was kann man sich unter dieser Kraft anders denken, als eine der Verwandtschaft entgegengesetzte sie überwältigende, und was zwei Bestandtheile, die gegen einander streben, auseinander hielt, wird auch im Stande seyn, sie von einander zu trennen, wenn sie mit einander verbunden sind. Es verdient hier noch hervorgehoben zu werden, dass Herr *Fischer* genöthigt ist, Säulen aus einem einzigen Plattenpaar anzunehmen, um sein, für die im engern Sinne sogenannte einfache Kette aufgestelltes, Erklärungsprincip behaupten zu können. Eine solche Säule soll z. B. ein Plattenpaar von Zink und Kupfer, die durch eine mit Kochsalzauflösung oder eine andere Flüssigkeit getränkte Scheibe von einander getrennt sind, und von deren metallischen Platten Platindräthe in eine und dieselbe Flüssigkeit, z. B. in eine Auflösung von salpetersaurem Silber geführt werden, seyn. Weil in diesem Falle Reduction des Silbers am negativen Drath erfolgt, die freilich nicht von der unmittelbaren chemischen Wirkung des Zinks, das mit der Silberauflösung gar nicht in Berührung kömmt, nach dem von Hrn. *Fischer*

für die einfache Kette aufgestellten Wirkungsprincip abhängen kann: so wird hier das Wirkungsprincip der Säule postulirt, und der Wasserstoff, der in Folge einer Wasserzersetzung am negativen Drathe thätig wird, zu Hülfe genommen. Wie ganz willkürlich hier eine Wasser zersetzende Kraft einem elektrischen Strome zugeschrieben wird, die demselben Strome bei der gewöhnlichen einfachen Kette, wenn nämlich Zink und Kupfer, unter einander metallisch zur Kette verbunden, unmittelbar in die Flüssigkeit eintauchen, abgesprochen wird, ist einleuchtend. Nach einer richtigen Theorie des Galvanismus ist indessen jene oben erwähnte sogenannte Säule aus einem Plattenpaar in der That eine Säule aus zwei Combinationen, nämlich: 1) Platin, Zink — feuchte Pappe — 2) Kupfer, Platin, bei welcher aber die elektrischen Ströme in entgegengesetzter Richtung gehen, und die daher nur mit dem Uebergewichte des einen Stromes, nämlich des vom Platin zum Zink über denjenigen von Platin nach dem Kupfer wirksam, und nach dem Gesetze der Spannungsreihe das Aequivalent eines einzigen Plattenpaars aus Zink und Kupfer ist.

III. Wir haben nun noch jene merkwürdigen einfachen Ketten zu betrachten, in welchen die Glieder der Kette in Flüssigkeiten eintauchen, die sich getrennt in zwei Gefässen befinden, die durch einen homogenen Metallbogen mit einander verbunden sind. Herr *Rose* hatte mit diesen Ketten Erscheinungen erhalten, die mit dem von Herrn *Fischer* für die einfache Kette aufgestellten Erklärungsprincip in geradem Widerspruche stehen. Es finden hier Reductionen an dem negativen Gliede, z. B. am Platin oder Silberdrathe, die in eine Silber-, Kupfer-, ja selbst in eine Bleiauflösung eintauchen, Statt, die auf keine Weise von dem positiven Gliede durch gewöhnliche chemische Verwandtschaft bewirkt werden kann, da dasselbe mit der Metallauflösung, aus welcher die Reduction erfolgt, gar nicht in Berührung kömmt, indem ja ein, nicht wie Thierblase durchdringlicher, Metalldrath die Verbindung macht. Aber gerade in den Erscheinungen, welche diese Ketten zeigen, glaubt Herr *Fischer* einen ganz entscheidenden Beweis

gleichsam das *Experimentum Crucis* für die Richtigkeit seiner Theorie aufgefunden zu haben. Trotz des elektrischen Stromes, der ja auch hier Statt finden müsse, will Herr *Fischer* nie Metallreductionen durch solche Ketten erhalten haben, sobald der homogene Metallbogen von der Art war, dass die Flüssigkeit in die er eintauchte, keine chemische Wirkung auf ihn ausüben konnte. *Nur unter dieser Bedingung finde die Reduction Statt*, aber eben durch diese Bedingung höre die scheinbar einfache Kette auf, eine solche zu seyn, sie wirke nur nach dem Principe der Säule, und die am negativen Glied erfolgende Reduction hänge lediglich vom Wasserstoff ab, der hierbei thätig werde. Durch diese chemische Wirkung der Flüssigkeit auf den Metallbogen, entstehen nämlich in der That zwei Combinationen, die eine Säule darstellen, der Metallbogen zerfalle nämlich gleichsam in zwei Hälften, die dem positiven Metalle gegenüberstehende Seite, das von der Flüssigkeit weniger angegriffen werde als dieses, trete als negatives Glied, das dem negativen Metall in der andern Flüssigkeit gegenüberstehende Ende, das stärker angegriffen werde, trete als positives Glied auf, wodurch eben die Säule und das Princip ihrer Thätigkeit gegeben sey. So begreife man nun, warum bei einer Platin-Zinkkette, welche in Auflösungen von Silber, Kupfer, Blei, die sich in zwei verschiedenen Gefässen befinden, eintaucht, bei Verbindung derselben durch Bogen von Gold, Silber, Platin, nicht die geringste Wirkung eintrete, warum selbst ein *Eisendrath* als metallischer Bogen ganz unwirksam bei Anwendung einer *neutralen salpetersauren Silberauflösung* sey, weil das Eisen auch auf gewöhnlichem chemischen Wege ganz ohne Wirkung darauf sey, warum aber die Wirkung sogleich eintrete, wenn die Auflösung überschüssige Salpetersäure habe, indem alsdann ein Angriff auf das Eisen erfolge, und dieses dann auch auf gewöhnlichem chemischen Wege das Silber reducire.

Ich habe zur Prüfung dieser Behauptung *Fischer's* diese Versuche, die bekanntlich *Ritter* zuerst mit ähnlichem Erfolg angestellt hatte, von Neuem mit der grössten

Sorgfalt angestellt, und das Resultat bestätigt gefunden, was ich bereits im Wörterbuch aufgestellt habe, und das der Behauptung *Fischer's* geradezu entgegen ist. Ich will von den vielen Versuchen nur einige anführen.

Versuch.

Es wurde aus dem reinsten Silber mit der grössten Sorgfalt eine ganz neutrale salpetersaure Auflösung bereitet, die das Lackmuspapier nicht im Geringsten röthete, dieselbe in zwei passende Gefässe vertheilt, eine Kette von Zink und Platin gebildet, deren eines Glied in die eine, das andere in die andere Auflösung eintauchte, und durch einen Drath vom reinsten Silber die Verbindung gemacht. Am Zinkcylinder bildete sich, wie zu erwarten war, eine sehr reichliche Reduction von lockern Silberblättchen, aber auch *der Platindrath* in dem *andern Gefäss* überzog sich allmälig mit *der schönsten glänzendsten Silbervegetation*, die sich durch eine sehr starke Cohäsion auszeichnete, eine Folge des allerdings nur schwachen elektrischen Stromes, so dass diese Vegetation als eine zusammenhängende feste Röhre vom Platindrath abgenommen werden konnte, mit den schönsten kleinen Krystallen von Silber übersäet, welche an mehreren Stellen zu kleinen Dendriten ausgewachsen waren. Das Ende des homogenen Silberbogens, welches dem Zinke gegenüber stand, hatte sich gleichfalls mit einer Silbervegetation überzogen, die aber weniger glänzend und fest war, und wie Herr *Rose* schon bemerkt, wohl grösstentheils Silberhydroïd, weil die Silberauflösung, aus welcher das Zink den grössten Theil auf chemischem Weg ausgeschieden, zu verdünnt war, um allen Wasserstoff der sich an diesem Ende entwickelte, für den Sauerstoff jenes Silberoxydes zu verbrauchen, das Ende dagegen, welches dem Platindrathe gegenüber stand, wurde an einer Stelle so zerfressen, dass es vom übrigen Drathe getrennt zu Boden fiel.

Dieselben Erscheinungen wurden der Hauptsache nach beobachtet, als ein Platindrath die Verbindung zwischen beiden Gläsern machte, nur war die Wirkung hier langsamer, die Silbervegetation vom negativen Gliede der Kette

(am Platindrathe) war erst nach 24 Stunden recht bemerklich. Wurde ein Eisendrath genommen, so überzog sich das Ende desselben, das dem Zinke zugekehrt war, mit einer sehr reichlichen Silbervegetation, die am Ende des Drathes etwas kolbenförmig erschien, das dem Platindrathe zugekehrte Ende zeigte einige weiss glänzende Flitterchen, von auf chemischem Wege reducirtem Silber.

Ein anderer Versuch wurde mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer angestellt, wobei der homogene Metallbogen ein *Silberdrath* war. Am Zinke bildete sich sehr schnell auf gewöhnlichem chemischen Weg eine traubenkolbenförmige Kupfervegetation, in den ersten 24 Stunden war am Platin und Silberdrathe nichts zu bemerken, aber nun stellte sich immer mehr ein Niederschlag von metallischem Kupfer am Platindrath ein, das Ende des Silberdraths, das dem Zinke gegenüber stand, überzog sich mit einer Kupfervegetation, die Auflösung des schwefelsauren Kupfers, in welcher sich der Platindrath befand, hatte zugleich eine dunklere mehr grünblaue Farbe angenommen.

Derselbe Versuch wurde so wiederholt, dass zum homogenen Bogen Platindrath angewandt wurde; hier war die Wirkung viel langsamer, doch hatte sich nach zwei Tagen das Ende des Platindrathes der Kette deutlich überkupfert. Merkwürdig war in dem Glase, in welchem sich auf chemischen Weg eine schöne Kupfervegetation um das Zink gebildet hatte, und ein Theil des Kupfers auch auf den Boden gefallen war, eine, viele Stunden fortdaurende, Gasentwickelung vom *Kupfer*, wahrscheinlich von Wasserstoffgas in Folge der Kettenwirkung des Zinks und Kupfers mit einander.

Dass bei Anwendung von Dräthen, von Messing, Kupfer und noch mehr von Blei, Zinn, Zink die Wirkung allerdings lebhafter ist, wie diess bereits von *Ritter* richtig bemerkt wurde, beweist nur, dass dadurch *Verhältnisse* gegeben sind, die die Stärke des elektrischen Stromes befördern, Verhältnisse, von welchen die Theorie noch nicht vollständig Rechenschaft geben kann, doch wird

dadurch die volle Beweiskraft der angeführten Erscheinungen gegen Herrn *Fischer's* Erklärung, der Wirkungsart des metallischen Bogens, *welche einen unmittelbaren chemischen Angriff* der Flüssigkeit auf den metallischen Bogen als nothwendige Bedingung der Wirksamkeit desselben aufstellt, nicht im geringsten angefochten.

Durch die bisherige Darstellung glaube ich nun, die allgemein angenommene Theorie der chemischen Wirkungen der einfachen Kette und Säule gegen *Fischer's* kühne Neuerung, vollkommen gerechtfertigt zu haben. Auf keinen Fall kann meine Polemik durch die Einrede von *obwaltenden* Missverständnissen beseitigt werden.

Die Hauptresultate dieser Erörterung, wie sie besonders einen Gegensatz gegen *Fischer's* Sätze bilden, lassen sich auf folgende zurückführen:

1) Das bekannte Wachsen des *Bleibaums* erfolgt nicht auf gewöhnliche chemische Weise, sondern nach dem Schema einer galvanischen Kette, wo die Reduction des Bleis an dem Blei der bereits gebildeten Kette erfolgte;

2) Alle einfachen galvanischen Combinationen aus zwei Metallen und einem flüssigen Leiter, bewirken neben der etwa schon durch das eine (positive) Metall auf chemischen Weg erfolgenden, und an diesem auftretenden Metallreduction diese, wenn sie zugleich am negativen Metall erscheint, auf galvanischem Wege, ganz in derselben Weise wie die *Volta*'ische Säule.

3) Das Wasserstoffgas, was sich in solchen Fällen an dem negativen Metall entwickelt, hängt lediglich von dem elektrischen Strom ab, ganz so, wie in der *Volta*'ischen Säule, und ist keineswegs durch die, auf chemischem Weg erfolgende, Wasserzersetzung durch das positive Metall bedingt.

4) In Röhren, welche unten mit Thierblase verschlossen sind, in welchen das negative Metall einer einfachen Kette in die Auflösung eines Metallsalzes eintaucht, hat das positive Metall dieser Kette, das in die Flüssigkeit (sie sey die Auflösung eines Salzes, oder einer Säure) in dem Gefäss eintaucht, in welches jene Röhren eingesenkt sind,

keinen Antheil an der in den Röhren erfolgenden Metallreduction und Vegetation durch eine gewöhnliche chemische Wirkung, sondern der Vorgang ist lediglich ein elektrischer.

5) So lange der Strom einer solchen Kette fortdauert, geht von der unzersetzten Metallauflösung nichts durch die Blase in die äussere Flüssigkeit über, dagegen findet ein fortdauernder Uebergang, der durch die Zersetzung der Metallauflösung frei werdenden Säure in die äussere Flüssigkeit durch die Blase Statt, auch dann noch, wenn alles Metall durch die Reduction ausgeschieden ist, und diess scheint so lange fortzudauern, bis die Röhre ganz leer geworden ist.

6) Durch die Blase, womit eine in eine Kochsalzauflösung eingesenkte, und mit salpetersaurer Silberauflösung gefüllte Röhre unten verschlossen ist, dringt nichts von der salpetersauren Silberauflösung in die äussere Flüssigkeit hindurch, auch wenn der Niveau im Innern einen halben Zoll und darüber über den äussern Niveau steht.

7) Einfache galvanische Ketten, deren Glieder in getrennte Flüssigkeiten eintauchen, die durch einen homogenen Metallbogen mit einander verbunden sind, sind wirksam, auch wenn diese Flüssigkeiten an und für sich keine chemische Wirkung auf jene Metallbogen äussern.

8) Die Zersetzungen, welche die *Volta*'sche Säule bewirkt, hängen nicht blos von der Wasserzersetzung und der Wirksamkeit des freigewordenen Wasserstoffs ab, sondern sind, wie die Wasserzersetzung, selbst unmittelbare Wirkungen der anziehenden und abstossenden Kräfte der elektrischen Thätigkeit.

---

2. An Thatsachen fortgeführte Nachweisung des Zusammenhangs, in welchem die mannigfaltigen Eigenthümlichkeiten galvanischer, insbesondere hydroëlektrischer Ketten untereinander stehen,

von

G. S. Ohm.

(Fortsetzung von S. 20 ff. des vorigen Bandes.)

Vom Wogen der Kraft in der hydroëlektrischen Kette.

Am deutlichsten und vollständigsten spricht sich die Natur der hydroëlektrischen Kette in jenem fortdauernden, wunderbaren Anschwellen und Zurücktreten des galvanischen Stroms aus, welches im Gefolg einer jeden Vermehrung und Verminderung des Leitungswiderstandes ist, und dieser Kette, derenn Inneres dabei gleichsam in einen Kampf mit den äusseren Einwirkungen zu treten scheint, das Aussehen eines nach Willkür handelnden lebendigen Wesens leiht. Dieses, das *Wogen* genannte, Steigen und Fallen der Kettenwirkung aus eigenem Antrieb ist zwar schon in früherer Zeit, und seitdem öfter bemerkt worden, wie es denn in der That schwer hält, es nicht zu sehen; die dahin gehörigen Erfahrungen, welche meistens nur so nebenher erhalten worden waren, sind aber bis jetzt noch immer vereinzelt und wenig geachtet liegen geblieben; daher will ich sie alle unter einem einzigen Gesichtspuncte zu vereinen und so der Quelle jener wichtigen Erscheinung, die allein schon allen, in der hydroëlektrischen Kette geschäftigen, Zauber in sich schliesst, näher zu kommen mich bemühen. Gleich im Anfange meiner galvanischen Versuche bin ich, hinsichtlich des Wogens der Kraft, auf folgende zwei Gesetze gestossen, die ich auch schon früher bekannt gemacht habe*).

1. Die Kraft der Kette ist im ersten Augenblicke der Schliessung durch irgend einen Leiter am stärksten, nimmt von da an allmälig ab, und gelangt endlich,

*) Vgl. d. Jahrb. N. R. XIV. S. 116.

wenn man sich die leitende Flüssigkeit unverändert denkt, zu einem Minimum. Durch ein Oeffnen der Kette auf längere Zeit erhält sie wieder ihre vorige Stärke.

2. Dieses Minimum liegt der anfänglichen Kraft beim längern Leiter verhältnissmässig näher, als beim kürzern; daher wächst die Kraft allmälig, und gelangt zu einem relativen Maximum, wenn unmittelbar nach dem kürzern ein längerer Leiter in die Kette gebracht wird.

Erst längere Zeit nachher gelangte ich zu einem dritten Gesetze, das ich in folgenden Worten mitgetheilt habe*):

3. Der Umfang des Wogens und sein Verhältniss zur ursprünglichen Kraft richtet sich lediglich nach der Intensität des Stroms innerhalb der Flüssigkeitsschicht.

Dieser dritte Satz ist die Frucht langer und mühsamer experimentaler Nachforschungen, die demungeachtet noch weiter fortgesetzt zu werden verdienen; denn dieser dritte Satz enthält nicht nur die beiden vorangehenden, sondern auch alle übrigen Eigenthümlichkeiten des Wogens, ja alle Besonderheiten der hydroëlektrischen Kette überhaupt in sich, wie ich bald darthun werde. Zuvor aber muss ich noch, um, so viel in meinen Kräften steht, alle Ungewissheit von diesem Gegenstande zu verjagen, noch eine kleine Abschweifung machen.

Fechner äussert sich im dritten Bande der neuesten Uebersetzung von *Biot's* Experimental-Physik (S. 159) über die beiden ersten der vorangeschickten Sätze folgendermassen: „Ich habe zuvörderst oft eine Beobachtung von *Ohm* bestätigt gefunden, zufolge welcher, wenn man, bei merklich constant gewordener Kraft der Kette, einen schlechten Zwischenleiter in sie bringt, die hierdurch sofort verminderte Kraft allmälig wieder zu steigen anfängt; dagegen, wenn man den Leitungsdraht verkürzt, die Wirkung zwar sofort hierdurch verstärkt wird, aber allmälig von da an sinkt; eben so habe ich öfters beobachtet, dass,

*) Vgl. d. Jahrb. N. R. XXV. S. 22.

wenn ich einen Theil einer erregenden Oberfläche aus der Kette wegliess, die Kraft nicht beim ersten Grade des hierdurch bedingten Sinkens stehen blieb, sondern von da an allmälich immer weiter sank. *Es müssen jedoch bei dieser Art des Wogens noch besondere Bedingungen obwalten, von denen es abhängt;* denn ich habe bei vielen Versuchen die Länge des Schliessungsdrahtes vom Einfachen aufs Funfzehnfache erhöht, ohne während der ersten Minute, welche zur Messung der Kraft gebraucht wurde, die geringste Zunahme der, durch diesen vermehrten Leitungswiderstand beträchtlich verminderten, Kraft wahrnehmen zu können, wie daraus erhellet, dass die ersten Oscillationen mit den letzten während dieser Zeit vollkommen isochronisch waren, während unter andern Umständen schon bei geringerer Verlängerung des Leitungsdrahtes die Wirkungszunahme binnen der ersten Minute sehr merklich war. Eben so habe ich das, durch Verkleinerung der erregenden Oberfläche bewirkte Wogen der Kraft nur unter gewissen Umständen bemerkt; unter andern war es, von der ersten bis zur letzten Platte, die ich aus der Kette liess, durchaus unmerklich. Ich weiss die Umstände, auf die es hierbei ankommt, nicht mit Bestimmtheit anzugeben, doch hat es mir geschienen, dass die letzte Art des Wogens, namentlich bei grosser Länge des Drahts und bei kleinen Platten, wenn ich mit Weglassung der Platten aus der erregenden Oberfläche zu den letzten Platten gelangte, einträte, wiewohl auch in diesem Fall öfters nichts davon zu bemerken war.“ — Durch solche Aeusserungen eines Mannes, dessen Reden Thaten wiedergeben, musste ich mich bewogen fühlen, meine Aussagen wiederholt und strenge zu prüfen, und so habe ich aufs Neue wieder ihre Richtigkeit und Allgemeinheit, und zwar innerhalb noch engerer Grenzen als zuvor, erkannt; denn schon Aenderungen in der Länge des Schliessungsdrahtes von nur wenigen Fussen, ja zuweilen von nur wenigen Zollen, waren stets im Stand, alle jene Phänomene deutlich anzuzeigen, wenn ich das oben beschriebene Verfahren, die Wirkung gleich im ersten Augenblicke der geschehenen Aenderung zu bestimmen, in

Anwendung brachte, wobei man freilich nicht ausser Acht lassen darf, dass ich in der Regel mit einem Plattenpaare von nahe 3 Quadratfuss Oberfläche, jedoch ohne Multiplicator, experimentirte.

Fechner gehört jedoch nicht unter jene Beobachter, auf deren Unachtsamkeit man solche Unterschiede zu schieben sich berechtigt glauben könnte, daher muss der Grund dazu wohl tiefer liegen, und der Gegenstand verdient es ohne Zweifel, dass ich meine Gedanken hierüber noch in gedrängter Kürze mittheile. Erstlich ist zu bemerken, dass alle Aeusserungen des Wogens verhältnissmässig um so geringer ausfallen, je grösser, unabhängig von dem veränderlichen Theile der Leitung, der noch ausserdem vorhandene Widerstand in der Kette ist; denn daraus lässt sich schliessen, dass bei *Fechner's* gewöhnlicher Anordnung Hunderte von Fussen des Schliessungsdrahtes keinen grössern verhältnissmässigen Einfluss haben können, als bei meinem Apparate Drahtlängen von einzelnen Fussen. Dabei habe ich den Umstand, dass auch die absoluten Grössen der einzelnen Wirkungen in einem ähnlichen Verhältnisse bei *Fechner* geringer werden, gar nicht in Anschlag gebracht, denn diese Schwächung wird in seinen Versuchen durch die Vervielfältigung des Multiplicators wieder gut gemacht. In dem hier bezeichneten Umstande liegt der Grund, warum die durch Aenderungen im Schliessungsdrahte hervorgerufenen Abstufungen des Wogens an *Fechner's* Vorrichtung stets nur schwach auftreten konnten, denn schon der doch immer verhandene Multiplicatordraht, wenn ich auch den Unterschied im Leitungswiderstande der Flüssigkeit nicht noch besonders in Rechnung bringen wollte, setzt jenen Abstufungen ziemlich enge Schranken. Sodann ist nicht ausser Acht zu lassen, dass nicht in allen Flüssigkeiten, und in derselben Flüssigkeit unter allen Umständen, die Erscheinungen des Wogens mit gleicher Stärke hervortreten. So hören z. B. in Brunnenwasser, nachdem die Kette in ihm acht Tage lang geschlossen war, alle Erscheinungen des Wogens fast gänzlich auf, und in reinem Wasser sind sie gleich von vorn herein unmerklich; aber auch

da, wo sie kein Ende nehmen, können sie doch allmälig immer schwächer werden; und dann unter Umständen die Beobachtung schwierig machen. Gesellt sich nun zu der vorigen Ursache, die Abstufungen des Wogens zu vermindern, auch noch die, dass die Flüssigkeit entweder an und für sich schon, oder in Folge langer Schliessung zur Bildung der Erscheinung nicht sehr gut geeignet ist, so ist leicht zu begreifen, wie sie dem Beobachter ganz und gar entgehen kann. Endlich ist aber in den *Fechner*'schen Versuchen noch eine dritte Ursache thätig, die zur Versteckung schwacher Erscheinungen dieser Art mächtig beiträgt und der ich auch hauptsächlich *Fechner's* häufiges Nichtgewahrwerden derselben zur Last zu legen geneigt bin. Wenn nämlich das Steigen oder Fallen der Wirkung nicht sehr bedeutend ist, so hängt alles davon ab, den ersten Augenblick, in welchem die Veränderung vor sich geht, fest zu halten, wenn man selbst in einem solchen Falle von dem Daseyn der Erscheinung sich noch bestimmt versichern will; weil sonst in ganz kurzer Zeit, und nicht selten noch innerhalb der ersten Sekunde, die Veränderung bereits soweit abgelaufen ist, dass sie von da ab nicht mehr fühlbar in die Sinne fällt. Nun verlangt aber die Art, wie *Fechner* das Maass der Wirkung nimmt, in jedem Fall eine, mehrere Secunden umgreifende Zeit, so dass schon bei der ersten Bestimmung eine, bloss durch die Beobachtungsweise herbeigeführte, Vertheilung der zu suchenden Grösse Statt findet, deren Auffindung dadurch in den meisten Fällen unmöglich gemacht wird. Obgleich die angeführten Gründe allein schon hinreichend seyn dürften, die Allgemeinheit der obigen zwei ersten Sätze in Schutz zu nehmen, so ist es mir doch sehr lieb, dass sich derselbe Zweck noch auf eine andere, davon sehr verschiedene, Weise erreichen lässt; es stehen nämlich alle Erfahrungssätze dieser Art in einem so innigen Zusammenhang unter einander, dass bestrittene als nothwendige Folgen von unbestrittenen sich rechtfertigen lassen, wie aus dem Folgenden von selbst erhellen wird.

Nach dieser Abschweifung werde ich nun eine nähere Bestimmung der Natur des Wogens aus dem dritten der obigen Gesetze versuchen. Zu dem Ende wollen wir uns eine einfache Kette denken, welche im noch ungeschlossenen Zustande die Spannung A und den Leitungswiderstand L besitzt, so ist in Gemässheit der allgemeinen galvanischen Gesetze

$$\frac{A}{L}$$

die Grösse ihres Stroms im ersten Momente des Schliessens. War nun die Kette mit einer zum Wogen geeigneten Flüssigkeit gebildet, so wird die Grösse des Stromes dieser Kette vom ersten Augenblick ihres Geschlossenseyns an stets abnehmen und den, im vorigen Abschnitte gegebenen, Erörterungen zufolge, an jeder Stelle, die man besonders hervorzuheben Lust trägt, immer durch

$$\frac{A-x}{L}$$

vorgestellt werden können, wenn man nur für x jedesmal den, dieser Stelle zukommenden, Werth setzt, vorausgesetzt, dass wir hier von einer, erst nach längerer Zeit deutlich sich herausstellenden, Aenderung des Leitungswiderstands absehen. Sucht man den Werth von x, nach der im vorigen Abschnitte beschriebenen Methode, für verschiedene, vom Augenblick des Schliessens an gerechnete und auf einander folgende Zeiten auf: so wird man finden, dass dieser Werth allmälig immer grösser wird, aber in einem so schnell abnehmenden Verhältnisse, dass bald der Zeitpunct eintritt, von wo ab der Werth von x keinen fühlbaren Zuwachs mehr erhält. Den Zustand der Kette in dem Augenblicke, wo x eben seinen grössten Werth erlangt hat, werde ich ihren *bleibenden Zustand* nennen. Alle Aenderungen in der Kette, welche noch nach dem Eintritt ihres bleibenden Zustandes vorfallen, beziehen sich nur noch auf ihren Leitungswiderstand und sind, wenn man schnell sich abändernde Flüssigkeiten von den Versuchen ausschliesst, in nicht sehr beträchtlichen Zeiträumen von keinem grossen Belang; desswegen lässt sich auch der bleibende Zustand in der Regel doch immer noch mit ziem-

licher Genauigkeit angeben, obgleich er seiner Natur nach keine scharfen Grenzen hat. Jeder, der auf ihn folgenden Zustände ist selber immer wieder ein bleibender Zustand, in welchem aber der Leitungswiderstand der Kette eine Aenderung erlitten hat, oder, um noch deutlicher zu reden, es ist der bleibende Zustand, für eine Kette von etwas abgeänderter Beschaffenheit, wie daraus erhellet, dass der abgeänderte Leitungswiderstand durch kein Oeffnen der Kette auf seinen alten Werth zurück gebracht werden kann, während die Aenderung in der Spannung dadurch immer wieder aufgehoben wird. Der dem bleibenden Zustande der Kette zugehörige grösste Werth von x bestimmt den *Umfang* des Wogens, dessen nähere Bestimmung durch den dritten der obigen Erfahrungssätze gegeben wird; weil nämlich diese grösste Spannungsänderung x nach dem Oeffnen der Kette wieder verschwindet, auf eine ähnliche Weise wie sie sich allmälig gebildet hat, wodurch die bis zu dem Werthe $\frac{A-x}{L}$ gesunkene Kraft allmälig wieder zu der Stärke $\frac{A}{L}$ entweder ganz oder doch sehr nahe hingelangt: so wird das Wogen offenbar durch nichts Anderes bedingt, als durch diese, abwechselnd sich bildende und minder verschwindende, Spannungsänderung und sein Umfang, d. h. die grösste Weite der dadurch in der Grösse des Stromes bewirkten Aenderungen wird dann natürlich durch den grössten Werth von x gegeben. Die unmittelbare Beobachtung des ersten, in einer veränderlichen Kette eingetretenen, bleibenden Zustandes kann wegen der schon früher angeregten Unbestimmtheit seiner Grenzen in vielen Fällen nicht leicht in der erforderlichen Schärfe geschehen, wohl aber kann fast immer der grösste Werth von x mit grosser Sicherheit erhalten werden, und damit ist denn jener erste bleibende Zustand mittelbar gegeben. Uebrigens will ich gleich hier bemerken, dass die Schwierigkeit, welche mit der Bestimmung des ersten bleibenden Zustands einer Kette verbunden ist, wegfällt, wenn man blos zum Zwecke hat, worauf gerade die meisten Versuche sich beschränken, die zu beliebig vorgenommenen Aenderungen im Leitungswiderstande gehörigen bleibenden Zustände einer wogen-

der Kette unter der Bedingung aufzusuchen, dass alle diese bleibenden Zustände sich auf eine und dieselbe, durch secundäre Wirkungen noch nicht verfälschte, Flüssigkeit beziehen; man erhält sie nämlich, ohne viel Mühe und doch mit grosser Genauigkeit, wenn man von irgend einem bleibenden Zustande der mit dem kleinsten Leitungswiderstande versehenen Kette ausgeht, dann die Vermehrung des Leitungswiderstands, ohne die Kette zu öffnen, eintreten lässt, und hierauf die entstehende Wirkung auf dem Puncte nimmt, wo sie sich am grössten zeigt. Der Grund, warum sich durch dieses Verfahren, welches ich gleich bei meinen ersten, noch sehr unvollkommenen, Versuchen, blos von einem dunkeln Gefühle geleitet, eingehalten habe*), sichere Resultate erhalten lassen, wird durch die folgenden Betrachtungen ans Licht gezogen.

Der Umfang des Wogens, d. h. der grösste Werth von x richtet sich nun nach Aussage des dritten der obigen Erfahrungssätze, den ich auf dem angezeigten Wege durch Versuche ermittelt habe, lediglich nach der Intensität des Stroms innerhalb der Flüssigkeitsschicht; nennen wir daher S die Grösse des Stroms im bleibenden Zustande der Kette, und ω den Querschnitt der Flüssigkeitssäule, so ist $\frac{S}{\omega}$ die Intensität des Stroms innerhalb der Flüssigkeit, folglich werden wir, wenn L den Leitungswiderstand dieser Kette und A ihre Spannung, wie sie nach Aufhebung des Wogens durch Oeffnen der Kette Statt fände, vorstellt, zu gleicher Zeit

$$S = \frac{A - x}{L} \quad \text{und} \quad x = a\,\frac{S}{\omega}$$

haben, wobei a einen constanten, von der jedesmaligen Natur der Flüssigkeit abhängigen, Coëfficienten anzeigt. Setzen wir den Werth von x aus der zweiten Gleichung in die erste, so erhalten wir die folgende:

$$S = \frac{A - \frac{a}{\omega} \cdot S}{L},$$

*) Vgl. Jahrb. N. R. XIV. 114.

und diese Gleichung wird uns dazu dienen, nicht nur alle Eigenschaften des Wogens, sondern überhaupt alle Eigenschaften der hydroëlektrischen Kette aus einem einzigen Erfahrungssatze, dem dritten der oben angezeigten, worauf diese Gleichung gegründet worden ist, streng und einfach abzuleiten. Ob der grösste Werth von x unter allen Umständen der Intensität des Stroms und zwar *völlig* genau proportional sey, will ich nicht mit Bestimmtheit weder bejahen noch verneinen, obgleich meine eigenen Versuche sehr dafür sprechen und auch die *Fechner*'schen sich dafür verbürgen, wie ich an seinem Orte zeigen werde. Wenn sich aber auch in Zukunft x als irgend eine andere, jener sich blos annähernde Function von $\frac{S}{\omega}$ erweisen sollte, worüber weiter fortgesetzte Versuche allein entscheiden können: so bleiben desshalb doch noch alle hier daraus gezogenen Folgerungen im Wesentlichen ganz dieselben, weil es sich zunächst mehr um die Art, als um die Grösse der Erscheinung handelt, und also von einem unbedeutenden Mehr oder Minder noch gar nichts abhängt.

Um zunächst einzusehen, wie die zwei ersten der obigen drei Erfahrungssätze in dem so eben erhaltenem Resultate schon enthalten sind, wollen wir uns ganz wieder die vorige Kette denken, aber in der zuletzt erhaltenen Gleichung der Kürze wegen b statt $\frac{a}{\omega}$ setzen, so dass sie wird:

$$1.)\qquad S = \frac{A - b\,S}{L}$$

Vermehren wir den Leitungswiderstand der vorigen Kette um l, so dass L in $L + l$ übergeht, während A und b ungeändert bleiben, und nennen wir S' die Stromesgrösse dieser neuen Kette in ihrem bleibenden Zustande, so ist in Gemässheit derselben Gleichung:

$$2.)\qquad S' = \frac{A - b\,S'}{L + l}.$$

In dieser zweiten Kette wirkt während ihres bleibenden Zustandes die Spannung $A - b\,S'$ und der Leitungswiderstand $L + l$; entfernt man daher aus dieser Kette plötzlich wieder, nachdem sie ihren bleibenden Zustand erreicht

hat, den zuvor in sie eingeführten Theil l des Leitungswiderstandes, so dass nur noch der Leitungswiderstand L übrig bleibt, und nennt man S'' die Stromesgrösse der so umgewandelten Kette im ersten Augenblicke der geschehenen Veränderung: so muss offenbar, weil dieser Strom S'' durch den noch vorhandenen Leitungswiderstand L und durch die im ersten Momente der geschehenen Veränderung noch unverkürzt vorhandene Spannung $A - b\,S'$ hervorgerufen wird, kraft der allgemeinen galvanischen Gesetze seyn:

$$3.) \qquad S'' = \frac{A - b\,S'}{L},$$

während der bleibende Zustand dieser Kette durch die Gleichung (1) gegeben ist; es werden demnach vom Augenblicke der geschehenen Veränderung im Leitungswiderstand an, Aenderungen innerhalb der Flüssigkeit vor sich gehen, so lange, bis die Kette aus dem, durch die Gleichung (3) bezeichneten Zustand in ihrem durch die Gleichung (1) gegebenen bleibenden Zustand gekommen ist. Ist diese Kette in ihrem bleibenden Zustand angelangt, woselbst der Gleichung (1) zufolge ihre Spannung $A - b\,S$ und der Leitungswiderstand L ist, und lässt man nun plötzlich wieder ihren Leitungswiderstand um die Grösse l wachsen, so dass der Leitungswiderstand der so abgeänderten Kette wieder $L + l$ wird, und bezeichnet man durch S''' die Grösse des Stroms im ersten Augenblicke der geschehenen Veränderung: so wird, weil in diesem Augenblicke die zuvor gebildete Spannung $A - b\,S$ noch unverkürzt zugegen ist, den allgemeinen galvanischen Gesetzen gemäss seyn:

$$4.) \qquad S''' = \frac{A - b\,S}{L + l},$$

während der bleibende Zustand der jetzigen Kette durch die Gleichung (2) gegeben ist; es werden demnach, vom Augenbicke der im Leitungswiderstande vorgenommenen Veränderung an, Aenderungen innerhalb des flüssigen Theiles vor sich gehen, so lange, bis die Kette aus dem

durch die Gleichung (4) bezeichneten Zustand in ihren durch die Gleichung (2) gegebenen bleibenden Zustand gekommen ist. Hierbei ist der grössern Einfachheit halber, stets vorausgesetzt worden, dass keine durch die chemische Veränderung der Flüssigkeit bewirkte Aenderung des Leitungswiderstands eintritt, oder wenigstens, dass diese Aenderung während der Dauer der Versuche so gering ist, um ohne Nachtheil für die Genauigkeit vernachlässiget werden zu können.

Aus der Gleichung (1) erhält man

$$A = (b + L)\ S$$

und aus der Gleichung (2)

$$A = (b + L + l)\ S',$$

und aus diesen beiden folgt

$$(b + L)\ S = (b + L + l)\ S',$$

oder

$$S : S' = (b + L + l) : (b + L$$

d. h. die Stromesgrössen zweier hydroëlektrischer Ketten in ihrem bleibenden Zustande, die sich in nichts als in der Grösse ihrer Leitungswiderstände von einander unterscheiden, verhalten sich zu einander umgekehrt, wie ihre um eine constante Grösse *b* vermehrten Leitungswiderstände, welche Proportion dazu dienen kann, die eine dieser Stromesgrössen durch die andere auszudrücken. Aus den Gleichungen (2) und (3) erhält man

$$S'' = \frac{L + l}{L}.\ S',$$

und aus den Gleichungen (1) und (4)

$$S''' = \frac{L}{L + l}.\ S.$$

Drückt man nun mit Hülfe der zuvor erhaltenen Proportion S' durch S und S durch S' aus, so gehen die beiden letzten Gleichungen über in:

$$S'' = \frac{L + l}{L}.\ \frac{b + L}{b + L + l}.\ S$$

und

$$S''' = \frac{L}{L + l}.\ \frac{b + L + l}{b + L}.\ S',$$

und diese verwandeln sich durch eine ganz leichte Umformung in:

$$S'' = \frac{L(b+L)+lL+bl}{L(b+L)+lL} \cdot S$$

und

$$S''' = \frac{L(b+L)+lL}{L(b+L)+lL+bl} \cdot S',$$

deren einfache Beschauung schon zu erkennen giebt, dass ohne alle Einschränkung $S'' > S$ und $S''' < S'$ seyn müsse, d. h. *dass der im ersten Moment einer eintretenden Verminderung des Leitungswiderstands in einer so eben noch in ihrem bleibenden Zustande gewesenen Kette entstehende Strom stets grösser seyn müsse, als später im bleibenden Zustande der so abgeänderten Kette; und dass der im ersten Moment einer eintretenden Vermehrung des Leitungswiderstands in einer so eben in ihrem bleibenden Zustande gewesenen Kette entstehende Strom stets kleiner seyn müsse, als später im bleibenden Zustande der so abgeänderten Kette.* Der hier aus der einen Grundgleichung abgeleitetete Satz ist aber nichts weiter als der obige zweite Erfahrungssatz, und der dortige erste Satz ist ohnehin nur eine unmittelbare Folge derselben Gleichung. In dieser Gleichung stecken aber auch alle übrigen bis jetzt beobachteten Eigenthümlichkeiten des Wogens, wie ich noch kurz zeigen werde.

Zu diesem Zwecke wollen wir wieder eine einfache Kette ins Auge fassen, die im noch ungeschlossenen Zustande die Spannung A und den Leitungswiderstand L besitzt, also im ersten Moment einen Strom von der Grösse

$$\frac{A}{L}$$

giebt, und in ihrem bleibenden Zustand einen Strom von der Grösse S annimmt, welche durch die Gleichung

$$S = \frac{A - bS}{L}$$

gegeben wird, in welcher b den Quotienten $\frac{a}{\omega}$ vorstellt. Stellt man aus dieser letztern Gleichung den Werth von S entwickelt dar, so findet man

$$S = \frac{A}{b+L};$$

demnach ist der Unterschied zwischen der Grösse des Stromes in beiden Fällen:

$$\frac{A}{L} - \frac{A}{b+L},$$

oder wenn man auf gleiche Benennung bringt und abzieht:

$$\frac{b}{b+L} \cdot \frac{A}{L};$$

es giebt mithin der Quotient $\frac{b}{b+L}$ das Verhältniss des Unterschiedes zwischen beiden Stromesgrössen zur Grösse des im ersten Momente des Schliessens auftretenden Stromes zu erkennen, welches Verhältniss von *Fechner* in dem schon erwähnten Bande von *Biot's* Physik (S. 279—300) die *Wirkungsabnahme* der Kette genannt worden ist. Ich beziehe diesen Begriff der Wirkungsabnahme dabei immer nur auf den (ersten) bleibenden Zustand der Kette, wiewohl er sich auch auf alle ihre anderen Zustände ausdehnen lässt, von denen aber hier nirgends die Rede ist. Setzt man in dem, die Wirkungsabnahme bezeichnenden Ausdruck $\frac{b}{b+L}$ für b wieder seinen Werth $\frac{\alpha}{\omega}$ so verwandelt er sich in

$$\frac{\alpha}{\alpha + L\omega},$$

und giebt in dieser Form sogleich zu verstehen, dass die Wirkungsabnahme in einer wogenden Kette um so geringer ausfallen wird, je grösser L ist, und dass eine Vermehrung von L keine fühlbare Aenderung der Wirkungsabnahme zur Folge haben wird, wenn dabei der Werth von ω unverändert bleibt, und die Vermehrung von L im Vergleich zu L selber nur sehr gering ist, welche Folgerungen unter verschiedenen Umständen durch *Fechner's* Versuche (a. a. O. S. 285. 286. 288.) bekräftigt werden. Weil in dem voranstehenden Ausdrucke für die Wirkungsabnahme ω den Querschnitt der Flüssigkeit vorstellt, und L zusammengesetzt ist aus dem Widerstande der Flüssigkeit, welcher dasselbe ω im Nenner enthält, und dem übrigen Widerstande der Kette, der im Allgemeinen von ω unabhängig seyn wird, so ist es in der Regel gestattet, dem Producte $L\,\omega$ die Form $l\,\omega + \Lambda$ zu geben, wo l den Wi-

derstand der Kette mit Ausnahme der Flüssigkeit bezeichnet, und Λ den mit ω multiplicirten Widerstand der Flüssigkeit, so dass Λ einen von ω unabhängigen Werth vorstellt. Demgemäss geht der Ausdruck für die Wirkungsabnahme über in:

$$\frac{\alpha}{\alpha + \Lambda + l\omega}$$

und in dieser Gestalt giebt er zu erkennen, dass sie unter übrigens gleichen Umständen um so grösser ausfallen wird, je kleiner ω wird. Damit stimmen die von *Fechner* (a. a. O. S. 289.) vorläufig gegebenen Andeutungen recht wohl zusammen; denn dass starke und zugleich stark wogende Leitungsflüssigkeit zur bequemen Beobachtung dieser Erscheinung erforderlich sey, folgt einfach daraus, weil durch den einen Umstand $l\,\omega$ in Vergleich zu Λ bedeutend genug wird, um Unterschiede in dem Werth von $l\,\omega$ fühlbar werden zu lassen, und der andere Umstand macht den Werth von α grösser, mit welchem zugleich, und fast in demselben Verhältnisse, die Wirkungsabnahme selbst anwächst und in demselben Masse die Beobachtungen sicherer werden lässt. Was die dort von *Fechner* erwähnte sprungsweise Abnahme der Kraft in gewissen Fällen anlangt, so kann ich über deren Ursache mir keine deutliche Vorstellung machen, da die einzelnen Fälle nicht näher bestimmt worden sind. Im Allgemeinen aber kann ich meinen eigenen Erfahrungen zu Folge zwei Ursachen angeben, die zu der Erscheinung einer sprungweisen Aenderung der Kraft Anlass geben können. Die eine, welche ich immer nur in sehr lange geschlossenen Ketten wahrgenommen habe, rührt, wie ich schon an einem andern Ort angemerkt habe, von festen Theilen her, die sich aus der Flüssigkeit und den Metallen erzeugen, an letztere anlegen und hier einen Ueberzug bilden, der sich zuweilen stellenweise ablöst und dann gewöhnlich eine plötzliche *Vermehrung* der Kraft nach sich zieht. Die andere hat darin ihren Grund, dass manche Flüssigkeiten, namentlich Säuren, nicht immer gleich im ersten Augenblicke zum Wogen geeignet sind, sondern erst später, nachdem sie mit den Metallen einige Zeit in

Berührung geblieben sind und Theile davon in sich aufgenommen haben, das Wogen eintreten lassen; in diesem Falle kann daher die *Verminderung* der Kraft einige Zeit hindurch unmerklich bleiben und dann plötzlich mit schnellem Wachsthume sich geltend machen. Ob diese letztere Ursache zu jener von *Fechner* beobachteten sprungweisen Abnahme der Kraft geführt habe, das werden wir am besten von diesem Gelehrten selber erfahren können, der bei seinen Versuchen alle einzelnen Umstände anzumerken pflegt. Es verdient hier noch einer besondern Erwähnung, dass obigem Ausdrucke gemäss die Wirkungsabnahme dieselbe bleibt in solchen Ketten, in denen, alles übrige gleich genommen, die Querschnitte aller Theile in gleichem Verhältnisse sich geändert haben, weil dann auch noch aus dem Producte $l\,\omega$ das ω fortgeht und einem unveränderlichen Verhältnisse Platz macht. Dieses Ergebniss aus der Formel ist um so merkwürdiger, je mehr es sich von selbst versteht, da es, genau genommen, nichts anders sagt, als dass die Wirkungsabnahme dieselbe bleibt, ob eine einzige, oder ob mehrere dieser völlig gleiche, mit einander zu einer einzigen vereinigten Kette gleichzeitig thätig sind.

Obgleich bisher immer nur von der einfachen Kette die Rede gewesen ist, so lassen sich doch alle dabei vorgekommenen Betrachtungen mit der grössten Leichtigkeit auf jede, noch so sehr zusammengesetzte Kette ausdehnen; denn da wir uns in den Stand gesetzt haben, die in einer einzigen Flüssigkeit durch den galvanischen Strom bewirkten Veränderungen, wodurch das Wogen der Kette veranlasst wird, näher zu bestimmen, so werden wir in Ketten, die aus mehreren einfachen Elementen zusammengesetzt sind, nichts weiter zu thun haben, als die zuvor erkannten Eigenthümlichkeiten der einen Flüssigkeit auf jede in der zusammengesetzten Kette vorkommende Flüssigkeit wiederholt in Anwendung zu bringen, um den Gesammteffect aller in der Kette auftretenden Flüssigkeiten durch Summirung zu erhalten. Wir wollen uns der Einfachheit halber n unter sich völlig gleiche Elemente vorstellen, von denen jedes im noch ungeschlossenen Zustande der Kette die

Spannung $\mathfrak{A}$ und den Leitungswiderstand λ besitzt: so wird eines von diesen Elementen, wenn es durch einen Leiter von dem Widerstande l geschlossen wird, im ersten Moment einen Strom von der Grösse

$$\frac{A}{\lambda + l}$$

hervorbringen, und in seinem bleibenden Zustand einen Strom von einer gewissen Grösse S geben, welche durch die Gleichung

$$S = \frac{A - b\,S}{\lambda + l}$$

bestimmt wird, wobei b die diesem Buchstaben oben schon gegebene Andeutung haben soll und dessen Werth als durch vorangegangene Versuche bereits schon aufgefunden gedacht wird. Werden aber alle n Elemente, welche wir uns säulenförmig an einander gereiht vorstellen, durch einen Leiter von der Widerstandslänge l' geschlossen: so wird im ersten Momente des Schliessens, vermöge der allgemeinen galvanischen Gesetze, ein Strom von der Grösse

$$\frac{n\,A}{n\,\lambda + l'}$$

entstehen, und im bleibenden Zustande wird diese zusammengesetzte Kette einen Strom von einer noch unbekannten Grösse S' hervor rufen, und diese Grösse S' wird durch die Gleichung

$$S' = \frac{n\,A - n\,b\,S'}{n\,\lambda + l'}$$

bestimmt werden müssen, weil der Strom S', wie er auch ausfallen möge, in jeder Flüssigkeit für sich die Spannungsänderung $b\,S'$, sonach in allen n Flüssigkeiten zusammengenommen die Spannungsänderung $n\,b\,S'$ den früheren Betrachtungen gemäss bewirken wird. Man sieht hieraus, dass alle einzelnen Werthbestimmungen in der aus n Elementen zusammengesetzten Kette sich aus denen, welche für die, einem dieser Elemente entsprechende, einfache Kette erhalten werden, herleiten lassen, dadurch dass man blos $n\mathfrak{A}$ anstatt $\mathfrak{A}$, $n\,b$ anstatt b, $n\lambda$ anstatt λ, l' anstatt l, und mithin $n\lambda + l'$ anstatt $\lambda + l$, in den einzelnen Ausdrü-

cken setzt. Nun ist aber die Wirkungsabnahme in der einfachen Kette obigen Formeln gemäss

$$\frac{b}{b+\lambda+l},$$

weil hier $\lambda + l$ das ist, was dort durch L bezeichnet worden, und dieser Ausdruck geht durch die erwähnte Substitution über in:

$$\frac{n\,b}{n\,b+n\,\lambda+l'};$$

sonach wird durch diesen letzten Ausdruck die Wirkungsabnahme in der aus n solchen Elementen zusammengesetzten Kette, die durch einen Leiter vom Widerstande l' geschlossen worden ist, angezeigt. Hieraus ersieht man auf der Stelle, dass, so lange $l' = l$ ist, die Wirkungsabnahme in der aus mehreren Elementen zusammengesetzten Kette grösser ausfallen werde, als in der einfachen Kette, was auch *Fechner's* Versuche (a. a. O. S. 287.) bestätigt haben; man wird aber ohne Mühe durch die Vergleichung der beiden obigen Ausdrücke mit einander zu noch viel bestimmteren Gesetzen gelangen können. Es verriethe wenig Tact, wenn ich dergleichen besondere Gesetze in einer Arbeit, wie die gegenwärtige, wo es mir nur darum zu thun ist, einen sichern Standpunct für die Betrachtung galvanischer Erscheinungen zu gewinnen, einzeln angeben wollte, da ihre Herleitung aus der allgemeinen Formel doch immer nur höchst einfach, wie diese selbst, seyn kann, und daher am besten jedesmal an die Spitze der mit ihnen sich befassenden Versuche gestellt wird. Darum habe ich in diesem Abschnitte stets nur auf solche Folgerungen hingewiesen, für welche Versuche schon vorhanden waren, und glücklicher Weise trafen sich diese in solcher Menge, dass ich ein specielleres Eingehen in meine eigenen Erfahrungen vermeiden konnte, die billiger Weise in den Hintergrund sich stellen, da wo das Wohl der Sache die Prüfung von einem Andern gebieterisch verlangt.

Wenn, wie fast immer zu geschehen pflegt, das Wogen in der hydroëlektrischen Kette nur durch Gegenspannungen, die durch den Strom in einer rasch abnehmenden

Weise gebildet werden und nach dem Oeffnen der Kette wieder in derselben Art verschwinden, veranlasst wird: so folgt von selbst, dass die mit dem Wogen verknüpften Veränderungen der Kette auch am Elektrometer eigenthümliche Erscheinungen hervorrufen werden, deren Umfang sich leicht aus den bisher aufgestellten Formeln entnehmen lässt, wie ich an der eben behandelten, aus n unter sich völlig gleichen Elementen zusammengesetzten Säule, für welche die Gleichung

$$S' = \frac{n\,A - n\,b\,S'}{n\,\lambda + l'}$$

die Grösse ihres Stroms im bleibenden Zustande der Kette hergiebt, während der anfängliche Strom durch den Ausdruck

$$\frac{n\,A}{n\,\lambda + l'}$$

vorgestellt wird, darthun werde. Da nämlich durch das Wogen der Kette nichts weiter geschieht, als dass allmälig den ursprünglichen Spannungen nA entgegen, Spannungen bis zur Grösse nbS' durch den Strom eingeführt werden: so drückt offenbar nbS' die gesammte grösstmögliche Spannungsverminderung aus, welche die Säule durch ihr Geschlossenseyn erleiden kann. Aus der Gleichung

$$S' = \frac{n\,A - n\,b\,S'}{n\,\lambda + l'}$$

findet man aber

$$S' = \frac{n\,A}{n\,b + n\,\lambda + l'},$$

und setzt man diesen Werth von S' in nbS', so erhält man für die grösste Spannungsverminderung der Säule den Ausdruck

$$\frac{n\,b}{n\,b + n\,\lambda + l'} \,.\, n\,A.$$

Das Verhältniss dieser Spannungsverminderung zur ursprünglichen Spannung nA, oder die *relative* Spannungsverminderung der Säule wird also seyn:

$$\frac{n\,b}{n\,b + n\,\lambda + l'},$$

d. h. genau dieselbe Grösse, welche früher schon unter dem Namen der Wirkungsabnahme der Kette vorgekommen ist;

die relative Spannungsverminderung einer Säule wird mithin ganz denselben Gesetzen unterworfen seyn, welche die Wirkungsabnahme befolgt. Man kann diese Gesetze am leichtesten überblicken, wenn man für b wieder seinen Werth $\frac{\alpha}{\omega}$ setzt, und dadurch den vorstehenden Ausdruck in folgenden umwandelt:

$$\frac{n\,\alpha}{n\,\alpha + n\,\lambda\,\omega + l'\,\omega},$$

welcher, wenn man Λ für $\lambda\,\omega$ setzt, wobei dann ω in Λ nicht mehr vorkommt, übergeht in

$$\frac{\alpha}{\alpha + \Lambda + \frac{l'\,\omega}{n}}.$$

Dieser Ausdruck, welcher, wie wir gesehen haben, sowohl die relative Abnahme des Stroms als der Spannung im bleibenden Zustande der Kette, d. h. für den Fall, wo die Abnahme ihren grössten Werth erlangt hat, anzeigt, giebt zu erkennen, dass die Kraftabnahme einer hydroëlektrischen Kette hauptsächlich von dem Werthe α, d. h. von der chemischen Natur der Flüssigkeit, wodurch das Wogen veranlasst wird, abhängt, ausserdem aber auch noch, wiewohl in geringerm Masse wächst, je kleiner Λ wird, d. h. je geringer der Abstand der die Flüssigkeit begrenzenden Metallplatten von einander und je grösser das Leitungsvermögen der Flüssigkeit wird. Bleiben aber auch alle vorigen Elemente unausgesetzt dieselben, so wird doch die Kraftabnahme noch vergrössert werden können, dadurch dass man den Werth $\frac{l'\,\omega}{n}$ kleiner werden lässt, also durch eine Verringerung des Widerstandes l', welcher dem Schliessungsdrath angehört, durch eine Verkleinerung des Querschnitts ω, den die Flüssigkeit hergiebt, und durch eine Vermehrung der Anzahl n der Elemente, woraus die Säule besteht. Insbesondere fliessen aus obiger Formel noch folgende Gesetze, die eine ausdrückliche Bestätigung durch Versuche verdienen. In Säulen nämlich die mit einer und derselben Flüssigkeit aufgebaut werden, und in welchen der Abstand der Platten, zwischen denen sich die Flüssigkeit befindet, stets derselbe bleibt, wird auch die Kraftab-

nahme stets dieselbe seyn: *erstlich* wenn sich bei gleichem Querschnitte der Flüssigkeit der Widerstand des Schliessungsdrathes wie die Anzahl der Elemente verhält; *zweitens* wenn sich bei einerlei Schliessungsdrath der Querschnitt der Flüssigkeit wie die Anzahl der Elemente verhält; *drittens* wenn bei gleicher Anzahl der Elemente der Widerstand des Schliessungsdrathes zum Querschnitte der Flüssigkeit im umgekehrten Verhältnisse steht. Diese drei Gesetze von denen jedes schon in den beiden andern enthalten ist, bleiben wahr, auch wenn die mit einander zu vergleichenden Säulen nicht aus denselben Metallen zusammengesetzt sind, wenn nur in allen Fällen der Werth von a derselbe bleibt, was freilich blos ausnahmsweise Statt finden wird, da in der Regel der Werth von a nicht blos durch die qualitative Beschaffenheit der Flüssigkeit an sich, sondern meistens auch noch durch das Verhalten ihrer Bestandtheile zu den Metallen bestimmt wird. Verbindet man mit dem so eben Gesagten noch die im Vorigen enthaltene Thatsache, dass der Werth von a unmittelbar nach dem Schliessen der Kette sehr schnell, dann immer langsamer und langsamer anwächst, bis er im bleibenden Zustande der Kette seine grösste Höhe erreicht hat, und dass er nach dem Eröffnen der Kette wieder in gleicher Weise verschwindet: so wird man in dem Gegebenen alle durch *Marianini's* Versuche an der *Volta*'ischen Säule, in so fern sie sich auf die *grösste* Wirkungsabnahme, die hier allein berücksichtigt worden ist, beziehen, gefundenen Gesetze wieder erkennen und an sie noch eine grosse Anzahl anderer knüpfen können. Man darf jedoch hierher nicht die von demselben Gelehrten an *Zamboni*'schen Säulen gemachten Wahrnehmungen rechnen, wiewohl diese mit den angegebenen grosse Aehnlichkeit haben, denn nach meinem Urtheile haben beide einen ganz verschiedenen Ursprung. Wo nämlich in *Volta*'ischen Säulen die sich zeigende Abnahme der elektrischen Tension durch wirkliche vom Strom ins Leben gerufene Spannungen bewirkt wird, da scheint bei *Zamboni*'schen Säulen blos die geringe Leitungsfähigkeit der die Flüssigkeit ersetzenden trockenen Körper ins Spiel zu kommen, in Folge wel-

cher ein irgendwo erlittener Verlust an Elektricität erst nach längerer Zeit aus den entfernteren Stellen sich wieder ersetzen kann. Dafür spricht die von *Marianini* selbst gemachte Beobachtung, wornach der Elektricitätsverlust an *Zamboni*'schen Säulen schon dadurch bewirkt werden kann, dass man, anstatt die Säule durch einen metallischen Leiter continuirlich zu schliessen, mehrere Schliessungen und Oeffnungen in schneller Abwechselung hinter einander folgen lässt; auch sind die vielen von *Bohnenberger* an solchen Säulen angestellten Versuche jener Ansicht günstig, zu deren Feststellung sie auch unternommen worden zu seyn scheinen. Ohne Zweifel wird man alle an *Zamboni*'schen Säulen wahrgenommenen Besonderheiten auch an *Volta*'ischen auftreten sehen, wenn man zwischen die Polplatten der *Volta*'ischen Säule und die in deren Nähe befindliche Metallmassen, Körper von hinreichend schlechtem Leitungsvermögen einschiebt, und dann die elektrischen Versuche an diesen Metallmassen anstellt.

(Fortsetzung folgt.)

Zur organischen und medicinischen Chemie.

---

1. *Chemische Untersuchung des Mutterkorns,*

von

H. A. L. Wiggers *).

I. *Vorläufige Versuche.*

a. Gepulvert und mit Wasser übergossen stellt das Mutterkorn eine schlüpferige, nicht zähe Masse dar, von

*) Freie Uebersetzung des chemischen Theils einer, von der medicinischen Facultät zu Göttingen gekrönten, Preisschrift des Herrn Verfassers: *Inquisitio in Secale cornutum respectu*

röthlich aschgrauer Farbe; mit wässeriger Jodlösung übergossen wurde sie weder violett noch blau gefärbt. Binnen 48 Stunden, bei einer Temperatur von 18 bis 20° R., begann die Masse schon zu faulen und einen stinkenden, unerträglichen, dem von faulenden thierischen Substanzen ähnlichen, Geruch in immer zunehmendem Grad auszuhauchen.

b. Behufs der nähern Erforschung, ob das Mutterkorn Amylum enthalte, wurden Körner davon in der Weise von ihrem äussern Ueberzuge befreiet, dass nur der mittlere innere Theil übrig blieb, welcher dann mit wässeriger Jodlösung übergossen wurde; niemals habe ich aber bemerkt, dass hierdurch, oder auch wenn ich die Substanz zerstossen anwandte, eine violette oder blaue Färbung entstanden wäre. Dieselben verneinenden Resultate lieferte das Mutterkorn in allen Stadien seines Lebens.

c. Mit Wasser zerrieben liefert das Mutterkorn eine, einer Emulsion nicht unähnliche, Mischung von röthlich graulicher Farbe, welche, nach Ablagerung der gröberen Theile, ein trübes, schmutzig weisses Ansehen beibehielt und weder durch Filtriren, wenn diess nicht sehr oft wiederholt wurde, noch durch 48stündiges Hinstellen an einem kalten Ort abgeklärt und durchsichtig gemacht werden konnte. Wurde indess die Flüssigkeit erwärmt, so sammelten sich die suspendirten feineren Theile in Flocken und setzten sich ab; abgeschieden und gelinde getrocknet lieferten sie durch Drücken zwischen den Fingern etwas fettes Oel. Die filtrirte Lösung erschien nun vollkommen durchsichtig und klar und besass eine violett rothe Farbe; sie röthete Lackmustinctur und wurde durch Chlorwasser entfärbt, wodurch indess eine weissliche Trübung entstand.

d. In einer, in der vorerwähnten Weise bereiteten, Emulsion aus Mutterkorn konnte weder mit der noch weisslich trüben Flüssigkeit, noch mit dem Absatz eine violette oder blaue Färbung durch Anwendung von Jod erzielt

---

imprimis habito ad ejus ortum, naturam et partes constituentes, nominatim eas, quibus vires medicinales adscribendae sunt (Göttingen 4. S. 78.) von *Ad. Duflos.*

werden. Hieraus geht nun die Gewissheit hervor, dass das Mutterkorn keine Spur Amylum enthalte.

e. Dem Feuer genähert geräth das Mutterkorn in Flamme, verbrennt langsam und haucht einen, dem von brennenden Brodt ähnlichen, Rauch aus. Durch trockene Destillation in verschlossenen Gefässen wurde daraus erhalten:

1. *Eine reichliche Menge eines empyreumatischen rothbraunen Oeles*, welches sich dadurch auszeichnet, dass es schnell erstarrt und Salbenconsistenz annimmt.

2. *Eine empyreumatisch riechende rothbraune Flüssigkeit*, welche Lackmustinctur, wiewohl in geringem Grade, röthet. Versuche, welche mit dieser Flüssigkeit angestellt wurden, zeigten dass sie aus *Ammoniak*, vielleicht mit *brenzlicher Essigsäure* verbunden, *Wasser* und *empyreumatischem Oele* zusammengesetzt sey.

3. Eine Menge verschiedener Gase, deren erste Antheile aus *Kohlensäure* und *Kohlenoxydgas* bestanden, worauf dann *Oelgas* in so reichlicher Quantität folgte, dass wohl das Mutterkorn zu dessen Gewinnung empfohlen werden könnte, in solchen Fällen, wo es auf die vollkommene Reinheit desselben nicht ankommt. Ob gleichzeitig Einfachkohlenwasserstoffgas entwickelt werde, habe ich bis dahin nicht erforscht.

4. *Rückständige Kohle*, welche die ursprüngliche Form des angewandten Mutterkorns beibehalten hatte, wiewohl sie nur noch ohngefähr den dritten Theil vom Volum desselben einnahm. Durch weitere Erhitzung liess sie sich nicht vollständig verzehren.

f. Um zu erfahren, ob die eben erwähnte rückständige Kohle stickstoffhaltig sey, mischte ich etwas davon mit kaustischem Kali, erhitzte das Gemeng im Platintiegel, und zog dann den Rückstand mit Wasser aus. Die also erhaltene und filtrirte Lösung wurde mit Salzsäure neutralisirt, von einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzugetröpfelt, dann noch so viel kohlensaures Kali, als zur Fällung des Eisens erforderlich war, zugefügt, und endlich das Ganze mit Salzsäure im Ueberschusse versetzt. Es

blieb Berlinerblau zurück. Hierdurch ist die obige Frage ausser allem Zweifel gesetzt.

g. Es blieb nun noch zu entscheiden, ob das Mutterkorn Blausäure enthalte. Die von *Keyl* *) in dieser Beziehung angestellten Versuche schwächen zwar diese Vermuthung sehr, doch genügen sie nicht allen Förderungen. Ich habe daher den Versuch desselben, welcher mir zur Lösung der Frage am geeignetesten zu seyn schien, mit grösster Sorgfalt wiederholt.

500 Grammen diessjährigen Mutterkorns wurden, in Pulver verwandelt, mit einer hinreichenden Menge Wasser der Destillation unterworfen, und 500 Grammen abdestillirt. Dieses Wasser zeigte folgendes Verhalten:

Es war klar, bis auf einige weisse Flocken, welche darin schwammen und nicht gesammelt werden konnten. Es besass einen eigenthümlichen, etwas ekelhaften, dem des Mutterkorns selbst ähnlichen Geruch, und erregte einen eigenthümlichen, faden, ekelhaften Geschmack. Aetherisches Oel oder irgend andere besondere Substanzen konnten, aller angewandten Mühe ungeachtet, nicht daraus abgeschieden werden. *Geröthetes Lackmuspapier* wurde davon kaum afficirt. *Essigsaures Bleioxyd*, *salpetersaures Quecksilberoxydul*, *Doppeltchlorquecksilber* erzeugten darin geringe weisse Niederschläge. *Salpetersaures Silberoxyd* brachte eine schmutzige Trübung und nach 24 Stunden einen schwarzen Niederschlag hervor.

Als ferner zu diesem Wasser einige Tropfen von einer Lösung des schwefelsauren Eisenoxydoxyduls, dann kohlensaures Kali und endlich Salzsäure zugesetzt wurden, so löste sich das gefällte Eisen vollkommen wieder auf. Ich wiederholte diesen Versuch sehr oft, indem ich bald kaustisches Ammoniak statt des kohlensauren Kali's, bald Eisenoxydullösung oder auch Eisenoxydlösung anwandte, aber immer mit demselben Erfolge. Da das Mutterkorn freie Phosphorsäure enthält, so habe ich nicht für nöthig er-

*) *Keyl*, *Diss. de secale cornuto ejusque vi in corpus humanum salubri et noxia.* (Berol. 1823. 8.)

achtet es mit Schwefelsäure zu destilliren und das hieraus gewonnene Wasser der Prüfung zu unterwerfen.

Durch diese Versuche glaube ich nun die Abwesenheit der Blausäure im Mutterkorn ausser allem Zweifel gesetzt zu haben. Mit Ausnahme einer sehr geringen Quantität freien Ammoniaks konnte in dem destillirten Wasser des Mutterkorns durch die damit angestellten Versuche nichts Ausgezeichnetes weiter gefunden werden. Auch dürfte dieses Ammoniak durch Zersetzung der vegetabilischen thierischen Materie entstanden seyn.

h. Gepulvert, dann mit etwas Wasser angefeuchtet und ausgepresst, lieferte das Mutterkorn ein fettes Oel.

Aus allen diesen Versuchen geht nun zur Genüge hervor: dass das Mutterkorn vorzugsweise eine reichliche Menge eines *fetten Oeles*, dann eine besondere *thierische vegetabilische Materie*, welche der Zersetzung so leicht unterworfen ist, dass sie schon durch blose Destillation mit Wasser Ammoniak erzeugt, und endlich ein besonderes *Pigment*, aber weder Amylum noch Blausäure enthalte. Auch belehrten mich diese und noch viele andere vorläufige Versuche, welche ich, um die Grenzen dieser Abhandlung nicht zu überschreiten, hier übergehen muss, dass die Analyse des Mutterkornes nicht wohl in gehöriger Weise ausgeführt werden könne, bevor nicht jenes Oel abgeschieden worden sey. Die von mir bei der Analyse befolgte Methode war demnach folgende:

II. *Quantitative Analyse.*

A.

a. 100 Grm. Mutterkorn, bei 40° R. getrocknet und im Platintiegel geglüht, hinterliessen 18,8228 Grm. *Kohle*, welche dem freien Feuer ausgesetzt einen schwarzen, schmelzbaren Rückstand lieferte, der jeder weitern Verbrennung so sehr widerstand, dass diese nur durch wechselweises Auslaugen mit Wasser und Glühen vollständig bewerkstelligt werden konnte. Die hierdurch erhaltenen und mit einander vermischten Flüssigkeiten, welche in ausgezeichneter Weise Lackmuspapier rötheten, konnten weder

durch Filtriren noch durch Ruhe klar und durchsichtig erhalten werden; ich versetzte sie daher, nach Hinzumischung des bei der letzten Einäscherung zurückgebliebenen Rückstandes, mit etwas Salpetersäure und dampfte das Ganze zur Trockene ab. Die jetzt hinterbliebene Asche hatte eine weissliche Farbe und betrug an Gewicht 4,8537 Grm.

b. Aus dieser Asche zog Wasser 4,4221 Grm. aus; die Lösung war klar und farblos und zeigte dieselbe saure Reaction gegen Lackmuspapier wie vorher. Prüfungen, welche mit Alkalien, Säuren und den übrigen Reagentien angestellt wurden, ergaben folgende Resultate:

1. *Kaustisches Kali*, *kaustisches Ammoniak*, *kohlensaures Natron*, *Mineralsäuren*, *Schwefelwasserstoffwasser* blieben wirkungslos.

2. *Weinsteinsäure* erzeugte bald eine reichliche Trübung und endlich Abscheidung eines weissen, krystallinisch körnigen Pulvers, welches bei näherer Prüfung alle Eigenschaften des Weinsteins zu erkennen gab.

3. *Platinchlorid* erzeugte augenblickliche Trübung und endlich einen reichlichen körnigen gelben Niederschlag.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* brachte einen reichlichen weissen Niederschlag hervor, welcher durch Salpetersäure vollständig wieder aufgelöst wurde.

5. *Essigsaures Bleioxyd*, *salzsaurer Baryt*, *salpetersaures Quecksilberoxydul* erzeugten reichliche weisse Niederschläge, welche sämmtlich in Salpetersäure, aber nicht im Wasser löslich waren.

Aus diesen Versuchen geht nun deutlich hervor, dass der vom Wasser aufgenommene Körper saures phosphorsaures Kali war, von welchem ohne Zweifel die saure Reaction der im Mutterkorn vorkommenden verschiedenen Substanzen abhängt *).

---

*) Es scheint daher auf einem Irrthume zu beruhen, wenn *Winkler* aus der durch salpetersaures Silberoxyd und salzsauren Baryt entstandenen Trübung den Schluss zieht, dass das Wasser kohlensaures, schwefelsaures und salzsaures Natron ausgezogen habe. Wofern ihm salpetersaures Silber einen

c. Jene rückständigen 0,4316 Grm. habe ich mit Hülfe von Salpetersäure in 0,1394 Grm. Kieselerde und 0,2522 Grm. phosphorsauren Kalk mit geringen Spuren von Eisen geschieden und durch sorgfältige Versuche als solche erkannt.

B.

a. 100 Grm. bei 40° R. getrockneten Mutterkorns wurden auf das Feinste gepulvert und mit einer hinreichenden Menge Wasser innigst zerrieben. Die hierdurch entstandene Emulsion wurde durch wiederholtes Filtriren vollkommen geklärt, und mit dem Rückstande dieselbe Operation dreimal wiederholt. Die vermischten und erwärmten Flüssigkeiten setzten weisse Flocken ab, welche nach dem Austrockenen 1,4600 Grm. an Gewicht betrugen. Diese Substanz besass folgende Beschaffenheit:

Sie war schwarzbraun, zerreiblich, halb durchsichtig wie Horn, ohne Geruch und fast ohne Geschmack. Von Wasser und Alkohol ward sie nicht aufgelöst, aber wohl von kaustischem Kali, aus welcher letztern Lösung sie durch Säuren wieder abgeschieden werden konnte. Mit Salpetersäure erwärmt, lieferte die Masse eine gelbe Lösung, während beide Körper dabei zerlegt wurden. Dem Feuer ausgesetzt, blähte sich die Substanz stark auf, erweichte etwas und verbrannte; der hierdurch entstehende Rauch roch ganz nach verbrannten Vogelfedern.

Diese Eigenschaften sind von der Art, wie wir sie dem *vegetabilischen Eiweissstoffe* zuschreiben müssen.

C.

a. 224 Grm. diessjährigen, bei 40° R. getrockneten und feingepulverten Mutterkorns wurden mit 400 Grm. Aether übergossen und in einem wohlverschlossenen Glas einer 48 stündigen kalten Maceration unterworfen. Die hierdurch entstandene Tinctur besass die Farbe des Franzweins, und hinterliess nach der Destillation eine reichliche Menge eines

---

weissen Niederschlag gegeben hatte, so ist nicht zu zweifeln dass in seiner Lösung nur *Pyrophosphorsäure* enthalten gewesen seyn konnte (*Stromeyer* in den Göttinger gelehrten Anzeigen 1830. S. 105. oder vorliegender Zeitschr. LVIII. 123.)

fetten Oeles. Der wieder aufgegossene Aether zog nun nichts Bemerkenswerthes weiter aus. Das also erhaltene Oel betrug, nach dem jede Spur rückständigen Aethers mittelst der Luftpumpe daraus entfernt worden war, 82,4410 Grm.; es besass eine schmutzigbraune, etwas ins Lauchgrüne übergehende Farbe, und hatte binnen 48 Stunden eine Menge kleiner, weisslicher Krystalle abgesetzt. Behufs der Trennung dieser Krystalle benützte ich die früher gemachte Beobachtung, dass das Oel in der Wärme vollständig vom Alkohol aufgenommen werde, und sich beim Erkalten wieder daraus abscheide. Durch diese Behandlung wurde das Oel vollständig entfärbt, und sein Gewicht auf 78,4014 Grm. zurückgeführt. In 100 Grm. Mutterkorn sind demnach 35,0006 Grm. von diesem Oel enthalten.

Die wichtigsten Eigenschaften dieses Oeles, welches keiner weitern Reinigung fähig war, sich also als vollkommen rein verhielt, sind folgende:

Es ist ein sehr schwerflüssiges fettes Oel, dem Ricinusöl ähnlich, vollkommen farblos, von einem dem ranzigen Fett etwas ähnlichen Geruch und von mildem fettigen Geschmacke. Sein specifisches Gewicht betrug bei 6°,5 R. = 0,92185. Vor allen anderen Oelen zeichnet es sich durch seine leichte Auflöslichkeit im Aether aus, welche so gross ist, dass beide zu gleichen Theilen mit einander vermischt werden können. Absoluter Alkohol, so wie auch solcher von 90 p. C., vermögen in der Kälte keine bemerkliche Menge von diesem Oel aufzunehmen; werden sie aber bis zum Sieden damit erhitzt, so wird das Oel vollständig davon aufgelöst, wiewohl hierzu allerdings eine grosse Menge von beiden Arten des Alkohols erforderlich ist. Während des Erkaltens scheidet sich das Oel wieder ab. Bei 0° beginnt das Oel zu erstarren; vollständig geschieht diess aber nur erst bei einer Temperatur zwischen —25° und —30° R. Ich habe bis jetzt vergebens versucht, dieses Oel mit kaustischem Kali zu verbinden; wenn man es aber 6 bis 8 Tage hindurch mit kaustischer Kalilauge kocht, so schwimmt zwar auch dann noch der grösste Theil des Oels unverändert darin herum, aber die filtrirte Flüssigkeit wird

jetzt beim Zusatze von Säuren leicht getrübt *). Beim Vermischen mit kaustischer Ammoniakflüssigkeit bildet das Oel ein Liniment. Es macht das Papier durchsichtig. Verdünnte Schwefelsäure übt keine Wirkung darauf aus, concentrirte Säure hingegen verwandelt dasselbe unter Entwickelung von schwefeliger Säure in eine schwarze Masse. In einer Glasröhre erhitzt, wird es nur sehr schwierig zersetzt; es beginnt zu kochen und verwandelt sich dann, ohne die Farbe anfangs merklich zu ändern, in sehr saure Dämpfe, welche einen, dem anderer fetten Oele ähnlichen, Geruch verbreiten; zuletzt bleibt eine geringe Menge Kohle übrig, welche, dem Feuer ausgesetzt, gänzlich verschwindet.

Da ich nirgends gefunden habe, dass ein fettes Oel von dieser Beschaffenheit bereits aufgefunden worden, so dürfte diesem wohl eine besondere Benennung zukommen.

b. Wir kehren nun zu jenen vom Alkohol aufgenommenen 4,0396 Grm. zurück, deren rothbraune Lösung bis zur Extractdicke abgedampft wurde.

Durch wiederholte Behandlung dieser Masse mit Alkohol von 90° p. C. gelang es mir, unter Anwendung von Wärme, dieselbe in zwei besondere Substanzen zu trennen, wovon die eine sich stets beim Erkalten zu Boden schlug, die andere in Gestalt von Blättern in der Flüssigkeit schwamm und davon durch Abgiessen und Filtriren getrennt wurde. Die erstere Substanz betrug an Gewicht 2,3420 Gr., für 100 Grm. Mutterkorn also 1,0456 Grm.

Es war ein dickes, fettes Oel von röthlich brauner Farbe, welches auf keine andere Weise als durch Auflösen in Aether und freiwilliges Verdampfen an einem kalten, dem Luftzuge nicht ausgesetzten, Ort in weisse, sehr weiche, sternförmige Krystalle dargestellt werden konnte; diese Krystalle hingen zum Theil an den Wänden des Gefässes fest, liessen sich aber nur sehr schwierig von dem andern,

*) Ich halte dafür, dass diese vom kaustischen Kali aus dem Oel aufgenommenen geringen Theile der zweiten salbenähnlichen Substanz angehören.

nicht krystallisirten, noch immer braun gefärbten Theile dieser Substanz trennen. Hierdurch wurde ich nun überzeugt, dass jene Krystalle, welche, wie oben erwähnt, in dem noch nicht gereinigten Oele beobachtet wurden, kein Cerin wie ich anfänglich glaubte, sondern diese fettige Substanz gewesen waren. Vom Alkohol wird diese Substanz leicht aufgelöst, mit kaustischem Kali erzeugt sie eine Verbindung, welche durch Säuren wieder getrennt wird, dabei aber eine so trübe Flüssigkeit liefert, dass man sie weder durch Filtriren und durch Ruhe klar und durchsichtig zu erhalten, noch auch jene Substanz daraus wieder abzuscheiden vermochte. Diesem zu Folge dürfte dieser Körper mit der Benennung einer *sehr weichen krystallisirbaren weissen eigenthümlichen fettigen Substanz* zu bezeichnen seyn.

c. Die zweite im obigen Versuch erhaltene Substanz betrug 1,6976 Grm.; für 100 Grm. Mutterkorn also 0,7578 Grm. Sie besass folgende Eigenschaften:

Es waren glänzende, farblose Lamellen von wachsartigem Geruche; sie waren in siedendem Alkohol vollkommen löslich, und schieden sich nach dem Erkalten daraus wieder ab. Einer gelinden Wärme ausgesetzt, zerflossen sie, erstarrten aber, an einen kalten Ort gebracht, von Neuem, und lieferten unter Beihülfe von Wärme ein durchsichtiges Wachspapier. Von kaustischem Ammoniak wurden sie auf keine Weise, von kaustischem Kali aber nur schwierig aufgelöst, und durch Säuren daraus wieder abgeschieden. Vom Aether, so wie vom Terpentinöle, von letzterm unter Beihülfe von Wärme, wurden sie aufgelöst.

Diess sind alles Eigenschaften, welche dem *Cerin* beigelegt werden.

D.

a. Der 141,559 Grm. betragende Rückstand des Mutterkorns wurde durch wiederholte Behandlung mit kochend heissem Alkohol erschöpft, und die hierdurch erhaltene Tinctur abgedampft. Der Rückstand stellte ein orangebraunes, ungleichartiges, körniges Extract dar, welches nicht vollkommen ausgetrocknet werden konnte und 23,6636 Grm. wog. Es wurde acht Tage hindurch bei Seite gestellt

und dann mit destillirtem Wasser übergossen, worin es sich zum grössten Theil auflöste. Der ungelöste Theil betrug nach dem Austrocknen 2,7924 Grm. Es sind also in 100 Grm. Mutterkorn davon enthalten 1,2466 Grm.

Diese Substanz besass folgende Beschaffenheit:

Sie stellte ein röthlichbraunes, zwischen den Fingern äusserst fein anzufühlendes Pulver dar, von eigenthümlichem, starken Geruche, besonders beim Erwärmen. Der Geschmack ist ebenfalls eigenthümlich, stark, aromatisch, etwas scharf und bitterlich, so dass wohl in dieser Substanz die Wirksamkeit des Mutterkorns zu liegen scheint. Sie reagirt weder sauer noch alkalisch, und ist auch in Wasser unlöslich, denn selbst nach achtmaliger Behandlung mit warmem Wasser war das Pulver unverändert geblieben, wiewohl das Wasser stets davon roth gefärbt wurde. Gegen Aether verhielt es sich fast in gleicher Weise. Mit Alkohol lieferte es eine rothbraune Lösung, welche sich beim Zusatze von Wasser sehr leicht trübte, durch Chlorwasser aber vollständig entfärbt und weisslich trübe wurde. Verdünnte Schwefelsäure vermochte nicht dieses Pulver aufzulösen, wohl aber concentrirte, welche damit eine rothbraune Lösung erzeugte, woraus Wasser ein graubraunes Präcipitat niederschlug. Durch kohlensaures Kali und Natron wurde es nicht aufgelöst, aber durch kaustisches Kali, aus dessen Auflösung es durch verdünnte Schwefelsäure wieder abgeschieden ward. Was indess dieses Pulver vor allen Anderen auszeichnet, ist sein Verhalten gegen Essigsäure, mit welcher es eine Auflösung liefert, woraus Wasser und verdünnte Schwefelsäure graubraune Niederschläge abscheiden. Mit Salpetersäure erwärmt, erlitt dasselbe Pulver eine vollständige Zersetzung und gab eine gelbe Lösung, worin indess keine merkliche Menge Oxalsäure oder Milchzuckersäure enthalten war. Für sich erwärmt, wird es weder flüssig noch schäumt es auf, vielmehr verbrennt es sogleich unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches. Die rückständige Kohle wird bis auf eine geringe Menge Asche durch Feuer leicht verzehrt.

Diese sämmtlichen Eigenschaften lassen in diesem Pul-

ver einen Körper erkennen, welcher dem *Chinaroth* sehr nahe steht, sich aber von diesem durch einen andern Geruch und Geschmack und ausserdem noch darin unterscheidet, dass es beim Erwärmen nicht erweicht. Ich schlage dafür die Benennung *Ergotin* vor.

b. Wir gehen nun zu jenen vom Wasser (*D. a.*) aufgenommenen und durch Abdampfen isolirt erhaltenen 20,8712 Grm., wovon also auf 100 Grm. Mutterkorn 9,3175 Grm. (von welchen indess die unten erwähnten 1,553 Grm. Zukker abzuziehen sind) kommen, über.

Diese Substanz hat das Ansehen eines weichen Extracts, und scheint nicht vollkommen ausgetrocknet werden zu können. Als nämlich das Abdampfen längere Zeit fortgesetzt wurde, schien sie eine Zerlegung zu erleiden. Sie nimmt dann eine rothbraune Farbe an. Sie erregt einen eigenthümlichen, faden, bitterlichen, aromatischen Geschmack, und verbreitet einen ebenfalls eigenthümlichen, dem des thierischen Osmazoms nicht unähnlichen Geruch. Aether mit diesem Extracte digerirt, hatte davon nur eine röthlichgelbe Farbe erlangt, aber sonst nichts Bedeutendes davon aufgelöst. Vom Wasser und Alkohol ward es dagegen sehr leicht aufgelöst; die rothbraune Lösung röthete Lackmuspapier und verhielt sich ausserdem gegen Reagentien in folgender Weise:

1. *Kaustisches Kali* und *Ammoniak*, *kohlensaures Natron* und *Ammoniak*, *Schwefel-*, *Salz-* und *Salpetersäure*, *Kalkwasser*, *Jod*, *salzsaures Eisenoxydul*, *-Oxydoxydul* und *-Oxyd*, *salzsaurer Baryt*, und *salpetersaures Silber* erzeugten, ausser einigen kleinen Farbenänderungen, keine bemerkenswerthen Reactionen.

2. *Essigsaures Bleioxyd* und *Doppeltchlorquecksilber* brachten bräunlichgraue, in Salpetersäure lösliche Niederschläge hervor.

3. *Gallustinctur* erzeugte eine schmutzig braune Fällung.

4. *Chlorwasser* brachte sogleich Entfärbung und eine weisse Trübung der Lösung hervor.

Mit Salpetersäure erwärmt, erlitt dieses Extract eine vollständige Zersetzung und lieferte eine gelbe Lösung, welche Oxalsäure enthielt. Dem Feuer ausgesetzt trocknete es aus, schäumte auf, entzündete sich und verbrannte unter Verbreitung eines Geruchs nach verbrennendem Brodte. Die rückständige Kohle liess sich leicht und ohne merklichen Rückstand verbrennen. Wegen der grossen Aehnlichkeit dieses Extractes mit dem thierischen Osmazome, glaube ich demselben den Namen *vegetabilisches Osmazom* beilegen zu können.

Als dieses Osmazom einige Monate hindurch bei Seite gestanden hatte, bemerkte ich, dass sich mehrere Krystalle aus demselben abgesetzt hatten. Um nun die Beschaffenheit dieser Krystalle kennen zu lernen, bereitete ich mir eine hinreichende Menge Osmazom *) und setzte es ruhig bei Seite. Binnen drei Wochen hatte es ebenfalls Krystalle abgesetzt, welche indess nicht anders als mit Hülfe einer kleinen Zange, oder noch besser auf die Weise abgeschieden werden konnten, dass man sie zwischen mehrmals zusammengefaltetes Fliesspapier legte, wodurch sich das Osmazom in dem Papier einzog. Die auf dem Papier zurückgebliebenen noch unreinen Krystalle wurden in Alkohol gelöst, und die Auflösung dem freiwilligen Verdampfen überlassen; merkwürdig ist die Leichtigkeit, mit welcher die erwähnten Krystalle sich nun absetzen. Ihre Menge konnte indess nicht mit Genauigkeit bestimmt werden, denn da sie mit dem Osmazome dieselben Lösungsmittel gemein haben, so konnten sie auch durch das empfohlene Verfahren nicht vollständig abgeschieden werden. Nach ohnge-

*) Zur Darstellung dieses Mutterkornosmazoms giebt der Herr Verfasser folgende Anweisung:
Zerstossenes Mutterkorn wird zu wiederholten Malen mit Alkohol von 80 bis 90 Procent ausgekocht; die dadurch erhaltenen Tincturen durch Abdestilliren bis zur Extractdicke gebracht, dieses letztere, um das zugleich mit aufgelöste Ergotin und fette Oel zu scheiden, in Wasser aufgelöst und von Neuem zur Extractdicke verdampft. 5,6 Gran dieses Osmazoms entsprechen einer Drachme Mutterkorn.

führer Schätzung mögen sie wohl den sechsten Theil des ganzen Osmazoms betragen, also für 100 Grm. Mutterkorn 1,5530 Grammen.

Es sind vielleicht dieselben kubischen Krystalle, welche *Pettenkofer* (vgl. *Buchner's* Rep. IV. 5.) in dem geistigen Auszuge des Mutterkorns gesehen zu haben glaubt, freilich aber für phosphorsaures Morphium hielt. Diese Meinung ist indess ganz zu verwerfen, denn die Krystalle, welche ich erhielt, sind durchaus für nichts Anders als für Zucker zu halten, wie sich auch mit höchster Gewissheit aus deren nachfolgenden Eigenschaften ergeben wird.

Es sind weisse, feste, vollkommen durchsichtige Krystalle und zwar: schiefe vierseitige Prismen, an beiden Enden zweiseitig zugespitzt, die Zuspitzungsflächen gegen die grösseren Seitenwinkel geneigt. Sie sind vollkommen geruchlos und besitzen einen süssen Geschmack. Sie sind in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, in Aether aber gar nicht. Die wässerige Lösung übt auf Reagenspapiere weder eine alkalische noch eine saure Gegenwirkung aus, noch vermag sie auch Basen oder Säuren zu sättigen. Ich habe noch andere Reagentien angewandt, aber mit keinen von allen denen, welche zur Prüfung auf Basen oder Säuren benutzt werden, wie kaustisches Kali und Ammoniak, Gallusaufguss, mineralische und vegetabilische Säuren, oxalsaures Kali, phosphorsaures Natron, salzsaures Eisenoxydul, -oxydoxydul und -oxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, Doppeltchlorquecksilber, salpetersaures Silberoxyd, neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul, irgend eine Veränderung der wässerigen Lösung beobachtet. Von der Salpetersäure werden die Krystalle mit Beihülfe der Wärme, unter Zersetzung der beiden Körper, in Oxalsäure verwandelt. Dem Feuer ausgesetzt, zerfliessen sie, schäumen auf, werden schwarz und verbrennen, nach geschehener Entzündung, unter Verbreitung eines Geruches nach brennendem Zucker; die rückbleibende lockere Kohle verbrennt im Feuer vollständig. In einer Glasröhre erhitzt, werden sie in sehr saure Dämpfe und rückbleibende Kohle verwan-

delt. Was endlich noch sehr merkwürdig, ist das, dass wenn die wässerige Lösung der Krystalle mit essigsaurem oder schwefelsaurem Kupfer gekocht wird, keine Reduction des Metalles Statt findet, wie diess mit anderen Zuckerarten der Fall ist; ich habe den Versuch mehrmals und vergleichungsweise auch mit Kandiszucker wiederholt.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass jene Krystalle für Zucker, und zwar für eine dem Mutterkorne zukommende eigenthümliche Art desselben, welche daher *Mutterkornzucker* genannt werden dürfte, zu halten seyen.

In den Roggenkörnern kommt zwar auch Zucker vor, dieser ist aber eine andere Varietät, welche Schleimzucker genannt worden ist. Andere Zuckerarten, wie z. B. Kandiszucker, Krümelzucker, Milchzucker, Mannazucker u. s. w. können kaum damit verwechselt werden, denn sie unterscheiden sich durch andere Charaktere, sowohl äussere als chemische, welche ich an einem andern Ort ausführlicher zu vergleichen Willens bin.

Aus dieser Beobachtung geht indess ein neuer Beweissgrund für die Behauptung hervor, dass das Mutterkorn zu den Schwämmen gehöre; denn auch *Vauquelin* und *Braconnot* haben in, von ihnen chemisch untersuchten, Schwämmen einen eigenthümlichen Zucker entdeckt, welchen sie *Schwammzucker* nennen und der dem unserigen sehr ähnlich ist, sich aber dadurch unterscheidet, dass er in Krystallen anschiesst, welche sie als lange vierseitige Prismen mit quadratischer Grundfläche oder sehr feine seidenartige Nadeln beschreiben *).

E.

a. Die nach der Behandlung mit Weingeist zurückgebliebenen 117,8954 Grm. wurden durch sorgfältiges Auskochen mit Wasser erschöpft. Die vermischten und zur Trockene verdampften Flüssigkeiten gaben einen 15,1133 Grm. betragenden Rückstand; für 100 Grm. Mutterkorn also 6,7470 Grammen.

---

*) *Annales de Chimie* T. LXXIX. S. 265. T. LXXX. S. 272. T. LXXXV. S. 5. T. LXXXVII. S. 237.

Die Versuche, welche ich mit dieser Substanz unternahm, liessen mir zwar zur Genüge ihre Eigenthümlichkeit erkennen, aber das saure phosphorsaure Kali, dessen ganzer Gehalt zugleich vom Wasser mit ausgezogen worden war, und dessen Trennung ich bis jetzt vergebens versucht habe, lässt eine sachgemässe Beschreibung ihres chemischen Verhaltens nicht zu. Ziehen wir von der oben genannten Summe die bereits erwähnten 4,4221 Grm. phosphorsauren Kalis ab, so bleiben für die wahre Menge dieser Substanz 2,325 Grammen übrig.

Sie stellte eine zerreibliche krystallinische Masse dar, von schmutzig brauner Farbe, fast ohne Geruch, fadem Geschmacke, gemengt mit dem des säuerlichen phosphorsauren Kalis. Vom Alkohol und Aether wird sie nicht aufgelöst. Die wässerige Lösung, welche eine, der des frischen Saftes von schwarzen sauren Kirschen nicht unähnliche, intensivrothe Farbe besass, röthete stark Lackmuspapier. Durch Verdampfen lieferte die Lösung einen braunen, extractähnlichen Rückstand, worin durch freiwillige Verdampfung eine Menge weisser, prismatischer Krystalle entstanden, welche sich nicht abscheiden liessen und ohne Zweifel saures phosphorsaures Kali waren. Beim Umschütteln schäumte die Lösung dieser Substanz. Mit Beihülfe von Wärme der Einwirkung von Salpetersäure ausgesetzt, lieferte sie unter Zerstörung beider Körper eine gelbe Lösung, worin sich wegen der Phosphorsäure die Abwesenheit oder Gegenwart von entstandener Oxalsäure oder Milchzuckersäure nicht nachweisen liess, wiewohl dieses von Wichtigkeit für die Beurtheilung dieser Substanz gewesen seyn würde. Trocken dem Feuer ausgesetzt, schwillt sie auf und verbrennt unter Verbreitung eines Geruches nach brennendem Brodt und Zurücklassung von Kohle, deren Asche sich fast eben so, wie die des Mutterkorns selbst verhält.

Die wässerige Lösung dieses Extractes verhielt sich gegen Reagentien folgendermassen:

1. *Kaustisches Kali* und *Ammoniak*, *kohlensaures Natron* und *Ammoniak*, *Schwefel-*, *Salz-* und *Salpetersäure* und *Jod* brachten nichts hervor, ausser einigen geringen Farbenänderenngen.

2. *Chlorwasser* bewirkte schnelle Entfärbung und weisse Trübung.

3. *Gallusaufguss* schlug einige graue Flocken nieder.

4. *Salzsaures Eisenoxyd* und *-oxydoxydul*, *salzsaurer Baryt*, *Kalkwasser*, *Doppeltchlorquecksilber*, *essigsaures Bleioxyd* erzeugten weisse, in Salpetersäure vollkommen lösliche Niederschläge. Die Farbe der Lösung wurde auch davon mehr oder weniger verändert; durch Bleizucker z. B. wurde sie fast entfärbt, beim Zusatze von Salpetersäure aber, welche die Niederschläge auflöste, wurde die ursprüngliche Farbe fast vollständig wieder hervorgebracht.

5. *Salpetersaures Silberoxyd*, *Weinsteinsäure*, *Platinchlorid* zeigten die Gegenwart von phosphorsaurem Kali an.

Soviel man nun aus diesen Versuchen abnehmen kann, so scheint es wahrscheinlich, dass dieses Extract, abgesehen von dem oben erwähnten sauren phosphorsauren Kali, *ein*, *mit einem rothen Pigmente verbundener*, *gummiartiger stickstoffhaltiger Extractivstoff* gewesen sey.

F.

Es waren nun noch jene 102,7821 Grm. zu untersuchen übrig, welche der Einwirkung aller bis jetzt angewandten Auflösungsmittel widerstanden hatten. Ich fand das Gewicht dieser bei 50° R. getrockneten Substanz = 107,6945 Grm., von denen aber 3,2704 vegetabilisches Eiweiss (*B. a.*) 0,3123 Kieselerde (*A. c.*), 0,6547 Grm. phosphorsauren Kalkes (welche sämmtlich in 224 Grm. Mutterkorn enthalten sind) abgezogen werden müssen. Nach diesem Abzuge verbleiben für die wahre Menge dieser Substanz 103,4571 Grm., also auf 100 Grm. Mutterkorn 46,1862 Grm. Ich habe vergebens sehr viele Versuche angestellt, um diesen Stoff in verschiedene andere, welche möglicher

Weise von einander unterschieden wären, zu zerlegen; sie bewiesen mir vielmehr, dass derselbe das Substrat des Mutterkorns sey; ich wende mich daher zur Beschreibung seiner Eigenschaften.

Es stellt eine pulverige, fast geruch- und geschmacklose, röthlichgraue Masse dar. Vom kaustischen Kali wird es, unter Beihülfe von Wärme, fast gänzlich aufgelöst. Die so erhaltene Auflösung hatte eine blutrothe Farbe angenommen, Säuren erzeugten aber darin graue Niederschläge. Kaustische Ammoniakflüssigkeit vermochte diesen Stoff nicht aufzulösen, wiewohl sie davon röthlich gefärbt wurde. Verdünnte Schwefelsäure schien nur geringe Mengen davon aufzunehmen; durch Kochen nahm es nämlich eine röthliche Farbe an, zugesetzte Alkalien schlugen aber nichts aus dieser Flüssigkeit nieder. Salpetersäure löste unter Anwendung von Wärme und gegenseitiger Zerlegung beider Körper die Substanz vollständig auf; die Lösung, worin talgähnliche Flocken schwammen, besass eine gelbe Farbe, welche sie auch einer grossen Menge Wasser mittheilte. Dem Feuer ausgesetzt, verbrannte die Substanz leicht, und die rückständige Kohle wurde im Feuer bald verzehrt, jedoch mit Hinterlassung der Kieselerde und des phosphorsauren Kalkes; beim Beginnen des Versuches entweicht ein, den Geruch nach brennendem Brodte verbreitender, Rauch. Versucht man die Substanz mit Salzsäure zu kochen, so entsteht eine schwarze gelatinöse Masse. Mit Wasser befeuchtet geht sie leicht in Fäulniss über.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dass die besagte Substanz dem Fungin am meisten nahe steht, und daher mit dem Namen *Schwammsubstanz* zu bezeichnen seyn dürfte.

Folgendes ist nun die übersichtliche Zusammenstellung sämmtlicher, durch obige Untersuchungen aufgefundener, Bestandtheile in 100 Theilen Mutterkorn:

Eigenthümliches weisses fettes Oel (*C. a.*)	35,0006
Eigenthümliche weisse, krystallisirbare sehr weiche fette Substanz (*C. b.*)	1,0456
Cerin (*C. c.*)	0,7578
Schwammsubstanz (*F. a.*)	46,1862
Ergotin (*D. a.*)	1,2466
Vegetabilisches Osmazom (*D. b.*)	7,7645
Mutterkornzucker (*D. b.*)	1,5530
Gummiartiger, stickstoffhaltiger Extractivstoff, mit einem rothen Pigmente verbunden (*E. a.*) . . .	2,3250
Vegetabilischer Eiweissstoff (*B. a.*)	1,4600
Saures phosphorsaures Kali (*A. b.*)	4,4221
Phosphorsaurer Kalk mit geringen Spuren von Eisen (*A. c.*)	0,2922
Kieselerde (*A. c.*)	0,1394
	102,1930.

Betrachten wir alles bisher Abgehandelte mit Aufmerksamkeit, so erscheint es als gewiss, dass das Mutterkorn, welches *Tessier* *), *Vauquelin* **), *Pettenkofer* ***), *Keyl* †) und wahrscheinlich auch deren Vorgänger chemisch untersucht haben, so viel nämlich aus der Beschreibung der Versuche geschlossen werden kann, dasselbe gewesen sey, wie das, was ich in dieser Weise behandelt habe. In Erwägung dieser Beweissgründe wage ich daher die Behauptung aufzustellen, dass seit jener Zeit nur eine Art von Mutterkorn vorgekommen sey.

Merkwürdig ist die Menge fetten Oels im Mutterkorne, wovon in den Roggenkörnern, so viel ich weiss, keine Spur vorkommt. Ueberhaupt bietet das Mutterkorn Substanzen dar, welche grosse Verwunderung erregen, wenn wir sie nämlich als aus dem Roggen, einer so gänzlich unschädlichen, so sehr hoch gepriesenen und viel gebrauchten Pflanze, entstanden betrachten. Ist es nicht sehr schwer

---

*) *Tessier, traité des maladies des grains.* Paris 1783. — *Hist. et Mem. de l'acad. roy. de medic.* 1777. (*Gehlen's* Allg. Journ. VI. 454.)

**) *Ann. de Ch. et de Phys.* III. 337.

***) *Buchner's Repert.* III. 56.

†) a. a. O.: Vgl. ausserdem noch *Schrader* in *Hermbstädt's Bulletin* VIII. 1.

zu begreifen, wie der Roggen, mit Hülfe seiner eigenthümlichen Organe, an der Stelle seines Samens einen solchen Körper, wie das Mutterkorn, hervorgebracht haben sollte? Um aber den Unterschied, welcher zwischen dem Mutterkorn und den gesunden Saamenkörnern des Roggens Statt findet, desto besser zu übersehen, wollen wir die Bestandtheile dieser letzteren und deren Mischungsverhältnisse nach der Angabe von *Greiff* (in *Buchner's* Repertor. XIV. 69.) in das Gedächtniss zurückrufen:

Amylum	304,0	Vegetabilisches Eiweiss	16,0
Pflanzenschleim . .	54,0	Kleien	286,0
Schleimzucker . . .	47,0	Feuchtigkeit	344,5
Vegetabilisches Gluten	47,0	Verlust	32,0

Wie verschieden diese Bestandtheile sind, wird Niemandem entgehen. Die Erfahrung hat zwar, wie es scheint, zur Genüge gelehrt, dass die Abkochung des Mutterkorns, bei der medicinischen Anwendung, dessen sämmtliche Heilkräfte enthalte; wenn dem aber so ist, so müssen die wohlthätigen Wirkungen lediglich nur dem Osmazome zugeschrieben werden, indem, wie meine Untersuchung zeigt, ausser dem phosphorsaurem Kali, nur dieses zugleich mit dem gummigen Extractivstoffe vom Wasser ausgezogen werden kann, letzteres aber so sehr allen Geruchs und Geschmacks ermangelt, dass es kaum zur Wirksamkeit etwas beizutragen scheint. Die übelen Wirkungen dürften aber mehr dem Ergotin zuzuschreiben seyn; wenigstens haben mir die bis dahin in dieser Beziehung angestellten Versuche noch keine Veranlassung gegeben, diese Vermuthung aufzugeben. Ich habe mir vorgenommen, die Versuche fortzusetzen, wenn mir sonst die Gelegenheit nicht mangelt und der Himmel dem Unternehmen günstig ist; die Resultate werde ich dann in irgend einer, Arbeiten dieser Art gewidmeten, Zeitschrift mittheilen.

Es ist nun noch übrig der Vergleichung zwischen den Bestandtheilen des Mutterkorns und den irgend eines Schwammes, dessen Analyse mit Gewissheit bekannt ist, zu gedenken. Ich habe in dieser Absicht die Analyse des

Brandes von *Zea mays* gewählt, welche ganz neuerdings von *Dulong* beschrieben worden ist *), indem diese Krankheit, über deren Ursprung aus Schwämmen, meines Wissens kein Zweifel obwaltet, am meisten dem Zweck entspricht.

Ich begnüge mich, die Hauptbestandtheile dieses Schwamms anzuführen:

1. Eine dem Fungin ähnliche Substanz.
2. Ein dem Osmazom ähnlicher Stoff.
3. Ein weder in Wasser noch Weingeist löslicher Stoff.
4. Eine fette Substanz.
5. Ein wenig Wachs.
6. Eine braunfärbende Substanz.
7. Eine merkliche Menge phosphorsauren Kali's u. s. w.

Die Versuche, welche *Dulong* mit dem unter 1, 2 und 3 bezeichneten Stoffen anstellte, lehrten ihm, dass dieselben Stickstoff enthielten; hierdurch wird aber deren Analogie mit jenen Stoffen noch bestimmter, welche ich aus dem Mutterkorn ausgezogen und mit ähnlichen Benennungen belegt habe, und worin, wie die damit angestellten Versuche beweisen, gleichwie im Ergotin, eine beträchtliche Menge, denselben eigenthümlichen, Stickstoffs enthalten ist.

Ist aber wohl die im vegetabilischen Reiche vorkommende, osmazomähnliche Substanz gleicher Art mit dem thierischen Osmazome? Was dasjenige anlangt, welches ich aus dem Mutterkorn erhielt, so habe ich mich überzeugt, dass es mit dem thierischen Osmazome die grösste Aehnlichkeit habe, denn unter allen sogenannten extractiven Stoffen, von so verschiedener Art sie auch bis dahin in den Vegetabilien aufgefunden worden seyn mögen, habe ich keinen gefunden, der im Betreff seiner Eigenschaften ganz mit dem von mir *vegetabilisches Osmazom* genannten überein käme, mit Ausnahme jener Stoffe vielleicht, welche von *Vauquelin* und *Braconnot* aus einigen Schwämmen, wie *Agaricus campestris*, *A. bulbosus*, *A. muscarius*, *A. theogalus*, *Boletus juglandis*, ausgezogen und ebenfalls mit dem Namen *Osmazom* belegt worden sind.

---

*) *Journ. de Pharm.* T. XIV. S. 556. (1828.)

Weil nun aber, wie man sieht, das Osmazom offenbar nur Schwämmen eigenthümlich ist, so dürfte es auch in dieser Beziehung sehr geeignet seyn, dieselben hinsichtlich ihrer Beschaffenheit von den anderen Vegetabilien zu unterscheiden.

Die Eigenschaften, welche die Schwämme vom chemischen Gesichtspunct aus im Allgemeinen darbieten, und durch welche sie sich auch von allen anderen Vegetabilien zu unterscheiden scheinen, laufen, abgesehen von ihrer noch unvollkommenen Erforschung, dahinaus, dass sie eigenthümliche, dem Wesen der übrigen Vegetabilien fremde, besonders durch ihren Stickstoffgehalt ausgezeichnete Stoffe, enthalten.

Sollte nun nicht, nach Erwägung aller dieser Umstände, mehr als wahrscheinlich erscheinen, dass die Meinung, zu Folge der das Mutterkorn zu den Schwämmen zu rechnen sey, nach einem, eine lange Reihe von Jahren hindurch, mit Hartnäckigkeit geführten Streite, den Sieg davon tragen werde?

Schlüsslich theilt der Herr Verfasser noch das Resultat einiger Versuche mit, welche er in der Absicht anstellte, um die Wirkung des Mutterkorns und seiner Bestandtheile auf die thierische Oekonomie kennen zu lernen. Die Thiere, deren er sich zu diesem Behufe bediente, waren zwei Hähne und ein Huhn. Das Thier zeigte einen entschiedenen Widerwillen gegen das ihm zugleich mit dem Futter dargereichte Mutterkorn, und nur der äusserste Hunger konnte es dahin bringen, eine geringe, kaum der Rede werthe, Menge davon zu fressen. Als ihm täglich, nachdem es sich wieder erholt hatte, eine halbe Unze von dem Mutterkorne beigebracht wurde, starb es am dritten Tage, nachdem es mithin anderthalb Unzen davon erhalten hatte, unter krampfhaften Verzuckungen.

Derselbe Erfolg fand Statt, als einem andern Thiere 9 Gran Ergotin, welche ungefähr anderthalb Unzen Mutterkorn entsprechen, in Pillenform beigebracht wurden. Anscheinend sehr heftige innere Schmerzen, brennenden

Durst, Erkalten der Extremitäten, welche Symptome endlich in tödtliche Krämpfe übergingen, waren die nächsten Wirkungen.

Das Osmazom, der gummiartige, noch phosphorsaures Kali haltige, Extractivstoff, so wie auch die Schwammsubstanz einem und demselben Huhn in verschiedenen Zeiträumen beigebracht, blieben wirkungslos.

---

2. *Chemische Untersuchung einiger weinsteinsaurer Salze*,

vom

Professor Dr. *F. Ph.* **Dulk** in Königsberg *).

Boraxweinstein (*Tartarus boraxatus*).

Vom diesem Salz existiren zwei Abänderungen, der Boraxweinstein der Deutschen und der der Franzosen.

Der Boraxweinstein der Deutschen, welcher auch in der preussischen Pharmakopoe aufgenommen worden ist, wird bereitet, indem man 1 Theil Borax in der zehnfachen Menge Wassers auflöst, und zu der Lösung 3 Theile gereinigten Weinsteins, oder so viel als davon aufgelöst wird, zusetzt, die Lösung durch Filtration von dem etwa beigemengten Kalksalz absondert und zur Trockene verdampft. Das Salz ist weiss, zieht leicht Feuchtigkeit an, besitzt einen säuerlichen Geschmack und löst sich in gleichviel kaltem Wasser auf. Das Verhalten dieses Doppelsalzes weicht sehr von dem seiner einzelnen Bestandtheile ab. Keiner von beiden wird feucht, auch ist keiner in so geringer Menge Wassers löslich; weder Weinsteinsäure noch Boraxsäure, welche beide in Alkohol löslich sind, werden durch Weingeist daraus ausgezogen, durch Mineralsäuren wird zwar Boraxsäure aber kein Weinstein abgeschieden; letzteres findet nur durch Weinsteinsäure Statt.

---

*) Aus der zur Benützung für das Jahrbuch dem Herausgeber gütigst mitgetheilten Dissertation des Herrn Verfassers: *De nonnullis tartratibus etc.* (Königsberg 1831. 47 S. in 8.) ausgezogen von *Ad. Duflos*.

Eine Analyse dieses Salzes ist bis dahin nicht bekannt; auch boten sich bei Ausführung derselben Schwierigkeiten dar, welche alle Bemühungen vereitelten. Die unternommenen Versuche, deren Mittheilung demungeachtet nicht uninteressant seyn dürfte, waren folgende:

Das Salz wurde zuerst im Sandbade bei einer Temperatur von 80° R. ausgetrocknet, dann so lange im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure hingestellt, als noch eine Abnahme des Gewichts bemerkt werden konnte. Das so von seinem Wassergehalte möglichst befreiete Salz wurde nun, Behufs der Zerstörung der Weinsteinsäure, in einem wohlbedeckten Tiegel bei nach und nach verstärktem Feuer erhitzt und das Feuer zuletzt so weit vermehrt, bis die anfänglich schwarze und schwammige Masse wie Oel floss und vollkommen weiss erschien. Der Gewichtsverlust zugleich mit dem Gewichte der, aus der Zerstörung der Weinsteinsäure entstandenen und mit den Alkalien verbundenen, Kohlensäure wurde als Weinsteinsäure in Rechnung gebracht. Hierauf wurde der Rückstand mit Salzsäure übergossen, und hierdurch die Kohlensäure und die Boraxsäure von den Alkalien getrennt; erstere entwich gasförmig, letztere wurde mittelst Alkohols von den gleichzeitig entstandenen Chloriden abgeschieden. Nachdem das Gewicht der Chloride bestimmt worden war, wurde das Kaliumchlorid mittelst Natrium-Platinchlorids vom Chlornatrium getrennt, und so die Gewichtsmengen des Kalis, Natrons und der Weinsteinsäure gefunden, die Borsäure aber aus dem Verluste berechnet. Als ich mich indess nach zweimaliger Wiederholung der Analyse überzeugt hatte, dass auf diese Weise kein entsprechendes Verhältniss erhalten werden könne, so änderte ich das Untersuchungsverfahren folgendermassen ab.

Zu 2,259 Gr. des nach obiger Weise ausgetrockneten Salzes wurden 2,700 Gr. vorher erwärmten Bleioxyds zugemischt, und das Gemenge, nachdem es mit einigen Tropfen Wassers angefeuchtet worden, abermals mittelst der Luftpumpe ausgetrocknet. Das Gewicht der ganzen Masse, welches vorher 4,959 Gr. betragen hatte, betrug jetzt

4,810 Gr.; es waren daher, in Folge einer mit der Weinsteinsäure eingegangenen Verbindung des Bleioxydes 0,149 Gr. Wasser, welche vorher mit dieser Säure chemisch verbunden gewesen waren, ausgetrieben worden. Ich erwartete nun, dass Wasser vielleicht die Alkalien aufnehmen würde, unter Zurücklassung von weinsteinsaurem und borsaurem Bleioxyd; aber die Erwartung schlug fehl, denn die vom Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit hielt sowohl Bleioxyd als auch Weinsteinsäure und Borsäure zurück. Die durch Verdampfen bis zur Trockene erhaltene Masse ertheilte nämlich, nach Beimischung einiger Tropfen Schwefelsäure, darüber abbrennendem Alkohol eine grüne Farbe, und wurde auch durch Glühen, unter Verbreitung eines Geruches nach brenzlicher Weinsteinsäure, in eine schwarze porose Masse verwandelt.

Eine neue, 3,205 Gr. betragende, Menge von dem möglichst ausgetrockneten Salze, wurde daher in Wasser aufgelöst und die Auflösung mit essigsaurem Bleioxyd in Uebermass versetzt, wodurch leicht lösliche essigsaure Alkalien und fast unlösliche Verbindungen von Bleioxyd mit Weinstein- und Boraxsäure entstanden, welche mit Hülfe des Filters getrennt werden konnten. Die Auflösung der essigsauren Alkalien wurde von dem in Uebermass zugesetztem Bleisalze, durch Fällung desselben als kohlensaures Bleioxyd, mittelst kohlensauren Ammoniaks befreiet, und die Flüssigkeit, zu welcher gegen das Ende eine hinreichende Menge Salzsäure zugesetzt wurde, bis zur Trockene verdampft. Die hierdurch erzeugten Kalium- und Natriumchloride (die Essigsäure verflüchtigte sich nämlich während des Verdampfens) wurden beim Erhitzen geschwärzt; doch verhinderten mich die in der Hitze entweichenden salzsauren Dämpfe die muthmassliche Entstehung von brenzlicher Weinsteinsäure mit Bestimmtheit zu erkennen. Die Salzmasse wurde in Wasser aufgelöst, filtrirt und abermals abgedampft; aus dem nur 1,298 Gr. betragenden Rückstande wurden, durch Behandlung desselben mit 3½ Theilen krystallisirten Natrium-Platinchlorids, 3,439 Kalium-Platinchlorid erhalten, welche 0,665 Kali

und 1,054 Kaliumchlorid entsprechen, woraus wiederum folgt, dass in der ganzen 1,298 Gr. betragenden Salzmasse 0,247 Gr. Natriumchlorid = 0,132 Natron enthalten gewesen waren.

Die auf dem Filter gesammelten Bleisalze wurden, nebst dem durch kohlensaures Ammoniak erhaltenen Niederschlage, sammt den Filtern, in Wasser vertheilt, und Schwefelwasserstoffgas, welches langsam aus Schwefeleisen entbunden, wurde längere Zeit hindurch hinein geleitet. Die Flüssigkeit, worin jetzt nur Weinsteinsäure und Boraxsäure enthalten waren, wurde vom Schwefelblei abfiltrirt und verdampft. Die fast trocken gewordene Masse schwoll stark auf, was, wie allgemein bekannt, der wasserhaltigen Boraxsäure zugeschrieben werden muss, so dass, wenn man sie vollkommen wasserfrei darstellen will, die Zerstörung von etwas Weinsteinsäure kaum vermieden werden kann. Die trockene Masse wog jetzt 1,550 Gr. Sie wurde in einem Tiegel so lange weiss glühend erhalten, bis alle, aus der Zersetzung der Weinsteinsäure entstandene, Kohle verschwunden war, und der Rückstand vollkommen weiss erschien. Das Gewicht desselben, mithin das Gewicht der Borsäure, betrug 0,324 Gran. Der Gewichtsverlust von 1,226 Gr. konnte indess nicht mit Sicherheit für das Gewicht der Weinsteinsäure angenommen werden, indem, wie bereits oben erwähnt worden, bei zwei Operationen eine, nicht mit Sicherheit bestimmbare, Menge Weinsteinsäure zerstört wurde.

Durch die beschriebenen Versuche war in 3,959 Gr. des Salzes 0,149 Gr., also in 3,205 Gr. des Salzes 0,121 Gr. chemisch gebundenes Wasser, 0,665 Gr. Kaliumoxyd, 0,132 Gr. Natriumoxyd, 0,324 Gr. Boraxsäure und 1,226 Gr. Weinsteinsäure aufgefunden worden. Rechnet man nun die fehlenden 0,737 Gr. mit der Weinsteinsäure hinzu, so lässt sich die chemische Constitution des untersuchten Salzes durch folgende stöchiometrische Formel ausdrücken:

$$3\dot{K}\overline{T}^2 + 3\dot{H} + \dot{Na}\dddot{B} = 8864,292 \text{ oder}$$

$$3\dot{K}\overline{T} + 3\dot{H}\overline{T} + \dot{Na}\dddot{B} = 8864,292.$$

und es ergeben sich als numerische Verhältnisse der Bestandtheile:

	Nach den Versuchen in 3,205 Gr.	in 100 Th.	Nach der Berechnung in 100 Th.
Kali	0,665	20,749	21,184
Natron	0,132	4,119	4,679
Weinsteinsäure	1,963	61,248	59,661
Borsäure	0,324	10,109	10,437
Wasser	0,121	3,775	4,039
	3,205	100,000	100,000.

Diese Verhältnisse stimmen aber sehr gut mit dem überein, was in dem Lehrbuche von *Berzelius* in Beziehung auf dieses Salz angemerkt ist. *Berzelius* versichert nämlich, von 3 Theilen Weinstein und 1 Theil Borax 3,6 Boraxweinstein erhalten zu haben; wenn nun aber 300 doppeltweinsaures Kali sich mit 100 Theilen Borax verbinden und hierbei der ganze Wassergehalt des Boraxes = 47,109 Theile, ausgeschieden wird, so muss nach vollständigem Austrockenen der Salzmasse das Gewicht derselben wirklich 352,891 Gr. betragen.

Boraxweinstein der Franzosen.

Zu einer siedend heissen wässerigen Lösung von Boraxsäure wird gereinigter Weinstein bis zum Ueberschusse gesetzt. Die nach dem Erkalten von dem unaufgelösten Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdampfen eine unkrystallisirbare, nicht feucht werdende, in Wasser leicht lösliche Masse, welcher Alkohol keine Borsäure entzieht.

2,649 Gr. von diesem bestens ausgetrockneten Salze, wurden bei höchst vorsichtig verstärktem Feuer verbrannt, bis die ganze Masse weiss erschien. Das Gewicht des Rückstandes betrug 1,065 Gr., wonach 1,584 Gr. als das Gewicht der Weinsteinsäure zu betrachten sind. Die Salzmasse wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen und gelinde geglüht; was in der Absicht geschah, um das Kali vollständig in kohlensaures zu verwandeln und die Boraxsäure abzusondern, denn ein mit Anwendung von Schwefelsäure unternommener Versuch gelang

nicht, weil die im Uebermaass zugesetzte Schwefelsäure nur in hoher Temperatur flüchtig ist, wobei zugleich mit der Feuchtigkeit etwas Borsäure verdampft, und die trockene feuerbeständige Borsäure zuletzt die Schwefelsäure aus dem Kalisalz austreibt. Der 1,112 Gr. betragende Rückstand wurde, um die Borsäure zu entfernen, so lange mit absolutem Alkohol ausgezogen, bis die Flamme über der Masse abgebrannten Alkohols keine Spur einer grünen Färbung mehr darzubieten schien. Das Gewicht des rückständigen kohlensauren Kalis betrug 0,894 Gr., so dass für Borsäure 0,218 Gr. zu berechnen sind. 0,894 Gr. kohlensaures Kali bestehen aber aus 0,609 Gr. Kali und 0,285 Gr. Kohlensäure, welche wiederum aus 0,078 Kohlenstoff und 0,207 Sauerstoff zusammengesetzt sind. 0,078 Gr. Kohlenstoff würden aber 0,212 Gr. Weinsteinsäure entsprechen, welche zu den bereits durch die Verbrennung gefundenen 1,584 Gr. hinzugerechnet werden müssen, so dass dann die ganze Menge der, in dem Salz aufgefundenen, Weinsteinsäure 1,796 Gr. betragen würde. Dass aber das ganze Gewicht der Kohlensäure zu dem, durch die Verbrennung aufgefundenem, Gewichte der Weinsteinsäure zuzurechnen sey, ist leicht einzusehen, denn die 0,078 Gr. Kohlenstoff waren vorher mit 0,006 Gr. Wasserstoff und 0,128 Gr. Sauerstoff zu Weinsteinsäure verbunden gewesen; während der Verbrennung entwich aller Wasserstoff, und es trat Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft hinzu, um Kohlensäure zu erzeugen, welche mit dem Kali verbunden vom Feuer nicht ausgetrieben wird. Hieraus geht hervor, dass die ganze Menge der mit dem Kali verbundenen Kohlensäure für Weinsteinsäure in Rechnung gebracht werden müsse, mit Ausnahme jener 0,647 Gr., um welche die Salzmasse durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak vermehrt worden war. Die Menge der Weinsteinsäure ist demnach $= 0,285 - 0,047 + 1,584 = 1,822$ Gr.

Das fragliche Salz enthält also dem Versuche zu Folge:

	in 2,649 Gr.	in 100 Theilen
Kali	0,609	22,990
Weinsteinsäure	1,822	68,780
Borsäure	0,216	8,230
	2,649	100,000.

Das getrocknete Salz hatte gegen alle Erwartung kein Wasser zurückbehalten, und man muss daher annehmen, dass die Borsäure fähig sey, sich mit der Weinsteinsäure zu verbinden, wodurch das mit dieser letztern chemisch verbundene Wasser ausgetrieben werde. *Vogel* erzählt, dass er aus 4 Theilen krystallisirten Weinsteins und 1 Theil krystallisirter Boraxsäure 4,5 Theile trockenen Salzes erhalten habe. 100 Theile gereinigten Weinsteins enthalten 4,758 Wasser, 400 Theile also 19,032; 100 Theile krystallisirter Borsäure bestehen aus 56,371 Säure und 43,629 Wasser. Nach Abzug dieser 19,032 + 43,629 von jenen 500 bleiben aber 437,339 übrig, was mit *Vogel's* Angabe hinreichend nahe übereinstimmt. Boraxweinstein nach diesen Verhältnissen (4 : 1) bereitet, kommt ganz mit dem beschriebenen überein; auch lehrte die chemische Analyse desselben, dass das quantitative Verhältniss seiner Bestandtheile dasselbe sey.

400 Theile gereinigten Weinsteins enthalten

Kali	99,824
Weinsteinsäure	281,144
Wasser	19,032
	400

100 Th. krystallisirter Borsäure enthalten

Borsäure	56,371
Wasser	43,629
	100
	500.

Diese 500 Theile liefern 437,339 trockenes Salz, worin

Kali	99,824	=	22,825
Weinsteinsäure	281,144	=	64,285
Borsäure	56,371	=	12,890
	437,339		100,000

enthalten sind.

Hieraus folgt für die Zusammensetzung dieses Boraxweinsteins die Formel

$$8\ \dot{K}\ \overline{T}^2 + 3\ \dddot{B}\ \text{oder}\ 8\ \dot{K}\ \overline{T} + \dddot{B}^3\ \overline{T}^8 = 20626{,}538.$$

Während sich 8 $(\dot{K}\ \overline{T}^2 + \dot{H})$ mit 3 $(\dddot{B} + 6\ \dot{H})$ chemisch verbinden, entweichen durch Abdampfen der Masse bis zur Trockene 26 $\dot{H}$ = 2924,480, d. h. 23551,018 wasserhaltige Bestandtheile liefern 20626,538 wasserfreies Salz = 5 : 4,380, also:

8 M. G.	Kali	. . . .	=	4719,328	= 22,880
16 „ „	Weinsteinsäure	. .	=	13291,312	= 64,438
3 „ „	Borsäure	. . . . .	=	2615,898	= 12,682
					100,000.

Diese Resultate der Berechnung stimmen allerdings nicht hinlänglich mit dem der Analyse; allein wenn man bedenkt, dass die Boraxsäure in der hohen Temperatur, während der Verbrennung des Kohlenstoffs der Weinsteinsäure, einen Theil der entstandenen Kohlensäure ausgetrieben habe, und dass die Salzmasse durch die aufgegossene Lösung des kohlensauren Ammoniaks nicht vollständig in kohlensaures Kali verwandelt worden, sondern etwas borsaures Kali zurückgeblieben: so wird man zugeben, dass wohl zu viel Kohlensäure und demnach auch zu viel Weinsteinsäure in Rechnung gebracht worden sey. Dass etwas Borsäure mit dem Kali verbunden geblieben, wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass Alkohol, mehrmals über der Masse abgebrannt, noch eine geringe grüne Färbung der Flamme zeigte, und dadurch anzuzeigen schien, dass nicht alle, das Gewicht der Kohlensäure vermehrende, Borsäure ausgezogen worden war.

Wenn wir nun annehmen, dass 8 $\dot{K}\ \overline{T}$ mit $\dddot{B}^3\ \overline{T}^8$ verbunden sind: so erscheint es bemerkenswerth, dass die Borsäure das mit der Weinsteinsäure chemisch verbundene Wasser austreiben und sich gleich einem basischen Körper mit der genannten Säure verbinden könne. Um die Richtigkeit dieses Umstandes zu prüfen, wurden 0,464 Gr. krystallisirter Borsäure (= 0,2615898 Gr. wasserfreier Säure) und 0,755 Gr. krystallisirter Weinsteinsäure (= 0,6645656

wasserfreier Säure) in Wasser aufgelöst, und in derselben Schale, worin die Auflösung geschehen, mit Hülfe der Luftpumpe so weit wie möglich ausgetrocknet. Das Gewicht der rückständigen Masse wurde = 0,937 Gr. befunden, es waren demnach 0,282 Gr. Wasser entwichen. Hätte die Masse alles Wasser verloren, so würden 0,9261554 Gr. zurückgeblieben seyn; sie hatte also noch 0,011 Gr. Wasser zurückbehalten.

Es ist mithin hieraus der Schluss zu ziehen, dass die Borsäure sich gegen die Weinsteinsäure gleich einem Alkali verhalte, und eine salzähnliche Masse liefere, worin sich der Sauerstoffgehalt der Base (der Borsäure) zum Sauerstoffgehalte der Säure (der Weinsteinsäure) wie 9 : 20 verhält. In der That unterscheidet sich auch die Masse in ihren Eigenschaften von jeder der einzelnen Säuren; sie ist schwierig krystallisirbar, an der Luft zerfliessend, und in Weingeist löslich.

(Fortsetzung folgt.)

---

3. Ueber den Boraxweinstein,

von

Ad. Duflos.

Unstreitig verdient die Analyse des interessanten Salzes, von welchem im vorstehenden Aufsatze die Rede, eine mehrseitige Wiederholung, bevor die stöchiometrische Constitution desselben mit Sicherheit festgesetzt werden kann. Der von dem Herrn Verfasser befolgte Gang bei dessen Zerlegung dürfte aber, auch abgesehen von einigen Dunkelheiten, welche er darbietet, kaum zur Erzielung genügender Resultate geeignet seyn. In der That weichen die daraus hervorgegangenen Zahlenwerthe mehr als billig ab von denen, welche die Rechnung darbietet. Einige Versuche, die ich Behufs eigener Belehrung anstellte, lieferten ausserdem noch Resultate, welche sehr geeignet sind, Zweifel gegen die Zulässigkeit der, von dem Herrn Verfasser aus den

Versuchen *Vogel's* abgeleiteten, Formel zu erwecken. Vielleicht ist es nicht überflüssig, diese Versuche sammt ihren Ergebnissen hier in der Kürze mitzutheilen.

1) 100 Gr. wohlgereinigten, fein gepulverten Weinsteins und 25 Gr. krystallisirter Borsäure wurden mit anderthalb Unzen Wasser übergossen und 24 Stunden hindurch, unter öfterem Umrühren, bei einer Temperatur zwischen 60° und 70° R. digerirt. Darauf wurde das Ganze auf ein gewogenes Filter gebracht, der Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen und so lange getrocknet, als er noch an Gewicht verlor. Er betrug nach Abzug des Filters 22,5 Gr.; es waren mithin 77,5 Weinstein aufgelöst worden. Die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, dann fein zerrieben und neben Vitriolöl, in einer Temperatur von 80° R., so lange hingestellt, als noch eine Gewichtsabnahme bemerklich war. Das getrocknete Salz wog nun 87,5 Gr.; 10 Gr. desselben verloren bei vorsichtigem Erhitzen bis zum glühenden Fluss, in einem Platintiegel, 6,1 Gr.; der Rückstand wog nämlich nur noch 3,9 Gr.

2) 100 Gr. desselben Weinsteins wurden in gleicher Weise mit 10 Gr. geschmolzener Borsäure und anderthalb Unzen Wasser behandelt. Die Menge des ungelöst zurückgebliebenen Weinsteins betrug 45 Gr., mithin waren 55 Gr. aufgelöst worden. Das durch Verdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit erhaltene und in gleicher Weise wie das vorhergehende ausgetrocknete Salz wog 62 Gr.; 10 Gr. desselben erlitten beim Erhitzen bis zum glühenden Fluss einen Gewichtsverlust von 6,12 Gr.

Diese Resultate stimmen so nahe überein, als nur erwartet werden konnte, und scheinen dafür zu sprechen, dass der also dargestellte und untersuchte Boraxweinstein eine wasserleere Verbindung von 2 M. G. doppeltweinsteinsauren Kalis und 1 M. G. Borsäure sey. Denn in der That verhalten sich auch 4727,620 : 1546,840 nahe = 77,5 : 25,0 und 4727,620 : 871,966 nahe = 55 : 10; ferner verhalten sich noch 4727,620 + 1546,840 : 5374,626 = 77,5 + 25,0 : 87,5 und 4727,620 + 871,966 : 5374,626 = 55 + 10 : 62. Das Gewicht des Rückstandes nach dem Glühen, welcher

in dem einen Versuche von 10 Gr. Salz 3,9 Gr. und in dem zweiten von derselben Menge 3,88 Gr. betrug, stimmt auch damit überein, dass derselbe halbborsaures Kali ($K^2 \ddot{B}$) gewesen sey, übereinstimmend mit *Arfvedson's* Erfahrung, nach welchem Borsäure beim Glühen mit überschüssigem kohlensauren Kali die Kohlensäure aus 2 M. G. kohlensauren Kali austreibt, indem sich eine Verbindung von 2 M. G. Kali mit 1 M. G. Borsäure erzeugt. In der That entwickelten sich auch, beim Uebergiessen des Rückstandes mit Salzsäure, nur einige wenige Gasblasen.

Wenn nun diesen Resultaten zu Folge der nach obiger Weise dargestellte Boraxweinstein in seiner Zusammensetzung der Formel $2 K \overline{T}^2 + \ddot{B}$ oder $2 K \overline{T} + \ddot{B} \overline{T}^2$ wirklich entspricht, so findet auch darin zwischen dem Sauerstoffgehalte der freien Weinsteinsäure und dem der Borsäure dasselbe Verhältniss Statt, wie im Boraxweinsteine der preussischen Pharmakopoe, nämlich = 10 : 6 oder 5 : 3, wenn die von Herrn Prof. *Dulk* für letzteres Salz aufgestellte Formel mit bloser Umstellung der Zeichen in $3 K \overline{T} + Na \overline{T} + \ddot{B} \overline{T}^2$ umgeändert wird. Weil aber doch eine solche Zusammensetzung mit der, von der *Pharmacopoea Gallica* vom J. 1818 zur Darstellung dieses Salzes gegebenen, Vorschrift, welcher zu Folge dazu auf 7 Theile Weinstein 1 Theil Borsäure genommen werden soll, in keiner Uebereinstimmung zu stehen schien, so stellte ich auch in dieser Beziehung noch einige Versuche an.

140 Gr. Weinstein, 20 Gr. krystallisirte Borsäure und 2 Unzen Wasser wurden zusammen 10 Minuten lang gekocht, das Ganze dann filtrirt, der ungelöst zurückgebliebene Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen; er betrug 19,5 Gr., es waren also 121,5 Gr. aufgelöst worden. Die filtrirte Flüssigkeit, welche im Ganzen wenig über zwei Unzen betrug, hatte nach 24 Stunden keine Krystalle abgesetzt. Sie wurde langsam verdampft; als sie ungefähr bis auf den achten Theil des ursprünglichen Raums eingeengt worden war, wurde sie

trübe und setzte ein weisses Pulver ab, welches während des Abkühlens immer mehr zunahm, so dass das Ganze nach kurzer Zeit einer milchweissen breiartigen Masse glich. Sie wurde mit zwei Unzen kalten Wassers verdünnt, das Abgeschiedene auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen; es betrug 55 Gr. und verhielt sich ganz wie Weinstein. Die abfiltrirte Flüssigkeit lieferte durch Verdampfen und Austrocknen einen Boraxweinstein, wovon 10 Gr. nach dem Erhitzen bis zum glühenden Fluss 4 Gr. Rückstand hinterliessen.

Diese Ergebnisse, welche sich bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches gleich blieben, scheinen nun wohl darauf hinzudeuten, dass die Borsäure mehrere Verbindungsstufen mit dem Weinstein einzugehen fähig ist, wovon die eine mit der grössten Menge Weinstein (= 4 M. G. Weinstein auf 1 M. G. Borsäure) erst beim Kochen einer wässerigen Lösung der Borsäure mit überschüssigem Weinsteine sich erzeugt und während des Verdampfens in sich abscheidendem Weinstein und aufgelöst bleibendem Boraxweinstein mit einer geringern Menge Weinstein grösstentheils zersetzt wird.

Vermischte Notizen.

Vermuthung über die Zusammensetzung der Beryllerde,

vom

Prof. Dr. *Fr. v. Kobell* in München.

Ich habe schon früher angeführt, dass durch kohlensauren Kalk ausser dem Eisenoxyd auch Thonerde und Zirkonerde (und Kieselerde) gefällt werden, und Herr Hofr. *Fuchs* hat diess ebenfalls von Uran-, Mangan- und Chrom-

oxyde bemerkt. Beide haben wir aber gefunden, dass Oxyde, welche dem Eisenoxydul analog zusammengesetzt sind, wie das Manganoxydul, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Kobalt- und Nickeloxyd durch kohlensauren Kalk nicht gefällt werden, oder dass, wenn ein Präcipitat entsteht, wie beim Kupferoxyde, dieses eine salzartige Verbindung ist. Es war mir daher auffallend, zu bemerken, dass die Beryllerde durch kohlensauren Kalk nicht gefällt wird, wenn man in gleicher Weise verfährt, wie bei den übrigen Präcipitationen. Die kohlensaure Beryllerde fällt im Gegentheile selbst das Eisenoxyd vollkommen, wenn man die Auflösung bis beinahe zum Kochen erhitzt.

Da man über die Zusammensetzung der Beryllerde noch nicht so im Reinen ist, wie es zu wünschen wäre, so dürfte dieses Verhalten einige Zweifel erregen, ob diese Erde wirklich der Zirkon- und Thonerde analog zusammengesetzt sey, wie gegenwärtig angenommen ist.

Vielmehr möchte man glauben, dass sie wie die alkalischen Enden aus 1 Atom Radikal und 1 Atom Sauerstoff bestehe, wo dann das Atomengewicht des Berylliums nach der bekannten Zusammensetzung der schwefelsauren Verbindung nicht 331,28, sondern 220,98 wäre. Der Smaragd erhielte dann die Formel

$$\dot{Be}^3 \dddot{Si}^4 + 2 \dddot{Al} \dddot{Si}^2$$

der Euklas

$$\dot{Be}^3 \dddot{Si}^2 + 2 \dddot{Al} \dddot{Si}$$

Auch die Verbindung der Beryllerde mit Kohlensäure, welche freilich nicht genau gekannt ist, dürfte für diese Annahme sprechen.

Doch sey das Gesagte keine Behauptung, sondern nur eine Vermuthung, die mir jedenfalls bei künftigen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Beryllerde einer Berücksichtigung werth scheint.

Zur organischen Chemie.

1. *Chemische Untersuchung einiger weinsteinsaurer Salze,*

vom

Professor Dr. *F. Ph. Dulk* in Königsberg.

(Fortsetzung von S. 180 ff.)

Weinsaures Lithion.

Das kohlensaure Lithion wird unter Aufbrausen von der Weinsteinsäure gelöst. Durch Verdampfen der neutralen Lösung erhält man ein weisses, im Wasser leicht lösliches, kaum krystallisirbares Salz.

2,016 Gr. dieses Salzes verloren durch Austrocknen unter der Luftpumpe 0,019 Gr., welche Wasser waren. Der Rückstand wurde so lange geglüht, bis das kohlensaure Lithion farblos floss; sein Gewicht betrug 0,896 Gr. Gehen wir von der, von *Berzelius* angenommenen, stöchiometrischen Zahl des Lithiums = 80,375 aus, so sind 100 Theile kohlensaures (Lithion $\dot{L}\ddot{C}$ = 356,812) zusammengesetzt aus 39,486 Lithion und 60,514 Kohlensäure, woraus folgt, dass 0,896 kohlensaures Lithion 0,354 Oxyd entsprechen. Das Fehlende giebt die Menge der im Salze vorhandenen Weinsteinsäure an.

Das untersuchte Salz ist also: $\dot{L}\bar{T}$ = 1011,082; denn es enthält

	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 2,016 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Lithion	0,354	17,560	17,840
Weinsteinsäure . . .	1,643	81,498	82,160
Wasser	0,019	0,942	„ „
	2,016	100,000	100,000.

Doppeltweinsaures Lithion.

Kohlensaures Lithion wird in einem Uebermasse von Weinsteinsäure leicht aufgelöst. Aus der durch Verdampfen concentrirten Lösung lagern sich sehr kleine, weisse, glänzende Krystalle ab, welche im Wasser leicht löslich sind.

1,021 Gr. des gepulverten Salzes wurden zu wiederholten Malen zwischen Druckpapier gepresst, dann mit 2,00 Gr. Bleioxyd gemengt und die Mischung, nachdem sie mit einigen Tropfen Wassers angefeuchtet worden, über heissem Sande mittelst der Luftpumpe vollständig ausgetrocknet. Das Gewicht betrug alsdann 2,826 Gr.; es war mithin 0,195 Gr. Wasser entwichen.

1,855 Gr. des gepulverten, und in der vorhergehenden Weise durch Pressen zwischen Druckpapier von allem anhangenden Wasser befreieten, Salzes, wurden vorsichtig geglüht, bis die fliessende Masse weiss erschien. Das Gewicht derselben, d. h. des kohlensauren Lithions, betrug 0,375 Gr. = 0,141 Lithion, so dass 1,714 Gr. für Weinsteinsäure und Wasser in Rechnung zu bringen sind. In dem erstern Versuche waren in 1,021 Gr. des Salzes 0,195 Gr. Wasser gefunden worden; hieraus ergeben sich aber für 1,855 Gr. des Salzes 0,362 Gr. Wasser und 1,352 Weinsteinsäure.

Die stöchiometrische Formel für das untersuchte Salz ist demnach:

$$\dot{L}\,\overline{T}^2 + 4\,\dot{H} \text{ oder } \dot{L}\,\overline{T} + \dot{H}\,\overline{T} + 3\,\dot{H} = 2291{,}709;$$

denn es sind darin enthalten

	Nach dem Versuche. in 1,855 Gr.	Nach dem Versuche. in 100 Th.	Nach der Rechnung. in 100 Th.
Lithion	0,141	7,601	7,871
Weinsteinsäure	1,352	72,884	72,496
Wasser	0,362	19,515	19,633
	1,855	100,000	100,000.

Weinsaures Kali-Lithion.

Durch Neutralisation von doppeltweinsteinsaurem Kali mit kohlensaurem Lithion erhält man ein, bereits von *C. G. Gmelin* beschriebenes, Salz, welches in Form kleiner un-

deutlicher Krystalle anschiesst. Es besitzt einen salzig bittern Geschmack, wird vom Wasser leicht aufgelöst und zerfliesst in der Wärme.

1,412 Gr. dieses, zu höchst feinem Pulver zerriebenen, Salzes wurde, durch Anwendung von Wärme und Luftpumpe, alles chemisch gebundene Krystallisationswasser entzogen; die Theilchen des Salzes, welche die Wände der heissen Schale berührten, zerflossen dabei und wurden bräunlich gelb gefärbt, in Folge einer erlittenen geringen Zersetzung. Das Gewicht des Rückstandes betrug 1,289 Gr., es waren demnach 0,123 Gr. Wasser entwichen. Das Salz wurde nun bei verstärktem Feuer so lange geglüht, bis der Rückstand weiss erschien; dieser wog 0,695 Gr. Das Fehlende ist als Weinsteinsäure anzusehen, welcher noch das, weiter unten näher zu bestimmende, Gewicht der, mit den Alkalien verbundenen, Kohlensäure hinzugerechnet werden muss. Die kohlensauren Salze wurden durch Auflösen in Salzsäure, Abdampfen und Erhitzen der Salzmasse bis fast zum Glühen in Chloride verwandelt, deren Gewicht = 0,763 Gr. betrug. Durch Behandlung derselben mit 2,861 Gr. Natriumplatinchlorid nach der bekannten Weise wurden 1,619 Gr. Kaliumplatinchlorid = 0,495 Kaliumchlorid, welche 0,313 Kaliumoxyd entsprechen, erhalten. Werden nun diese 0,495 Gr. von dem Gesammtgewichte der Chloride abgezogen, so bleiben für Lithiumchlorid 0,268 Gr. = 0,0924 Lithiumoxyd übrig. Diese Resultate stimmen aber sehr gut mit dem oben angeführten Gewichte der kohlensauren Salze überein, denn 0,313 Gr. Kali sind = 0,460 Gr. kohlensauren Kalis und 0,0924 Gr. Lithion entsprechen 0,234 Gr. kohlensauren Lithions, im Ganzen also 0,694 Gr.; der wahre Befund war aber 0,695 Gr. gewesen. In diesen kohlensauren Salzen sind 0,2886 Gr. Kohlensäure enthalten, welche als Weinsteinsäure in Rechnung zu bringen ist, und das ganze Gewicht dieser letztern wird also seyn 0,594 Gr. + 0,2886 Gr. = 0,8826 Gr.

Es ergiebt sich hieraus für das untersuchte Salz die stöchiometrische Formel:

$$\dot{K}\,\overline{\overline{T}} + \dot{L}\,\overline{\overline{T}} + 2\,\dot{H} = 2656{,}665;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 1,412 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Kali	0,3130	22,167	22,205
Lithion	0,0924	6,544	6,790
Weinsteinsäure . . .	0,8826	62,506	62,537
Wasser	0,1230	8,711	8,468
	1,4110	99,928	100,000.

Weinsaures Natron-Lithion.

Dieses Salz wurde ganz in derselben Weise, durch Neutralisation von doppeltweinsteinsaurem Natron mit kohlensaurem Lithion, dargestellt. Es gelang nicht durch Verdampfen der klaren Lösung deutliche Krystalle zu erhalten.

1,844 Gr. des krystallisirten und feingepulverten Salzes verloren, durch Austrocknen im luftverdünnten Raume, 0,284 Gr. Wasser. Die rückständige Masse wurde bis zum vollständigen Verschwinden aller kohligen Theile geglüht, und deren Gewicht dadurch auf 0,770 Gr. reducirt. Sie wurde in Salzsäure aufgelöst, mit Phosphorsäure und kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt, und das Ganze durch gelindes Kochen abermals zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser aufgenommen, das entstandene, aus phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion bestehende, Doppelsalz auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit wenigem kalten Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Menge desselben betrug 0,982 Gr., was 0,121 Gr. Lithiumoxyd oder 0,307 Gr. kohlensauren Lithions entspricht. Nach Abzug dieser 0,307 Gr. bleiben 0,463 Gr. für kohlensaures Natron, = 0,271 Gr. Natriumoxyd, übrig. Die fehlenden 1,165 Gr. sind als Weinsteinsäure in Rechnung zu bringen.

Die stöchiometrische Formel dieses Salzes ist demnach:

$$\dot{Na}\,\overline{\overline{T}} + \dot{L}\,\overline{\overline{T}} + 4\,\dot{H} = 2682{,}604;$$

dennes enthält



	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 1,841 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Natron	0,271	14,720	14,571
Lithion	0,121	6,573	6,724
Weinsteinsäure . . .	1,165	63,281	61,933
Wasser	0,284	15,426	16,772
	1,841	100,000	100,000.

Weinsaures Ammoniak.

Durch Neutralisation von Weinsteinsäure mit kohlensaurem Ammoniak und Verdampfen der Flüssigkeit, unter bisweiligem Zusatze von kohlensaurem Ammoniak, wird ein weisses, krystallinisches, im Wasser sehr leicht lösliches, Salz erhalten. Die Form dieser Krystalle ist folgende: *)

„Krystall - System ein - und zweigliedrig. Bei einer geschobenen vierseitigen Säule, von 69° 20′ und 110° 40′ ungefähr, ist die vordere schiefe Endfläche auf die stumpfe Seitenkante unter 92° 26′, und die hintere schiefe Endfläche unter 127° 24′ aufgesetzt; die Ecken, welche von zwei Säulenflächen und den beiden schiefen Endflächen gebildet werden, sind abgestumpft durch Flächen, welche in dieser Art Systeme den Namen „Rhomboïdflächen" führen. Herrschend sind die beiden schiefen Endflächen, so dass sie die unsymmetrische Säule der ein- und zweigliederigen Form bilden, zu welchen die Abstumpfung der stumpfen Seitenkante des Hendyoëder hinzutritt. Dieser Abstumpfung parallel geht ein sehr vollkommener Blätterdurchgang."

1,145 Gr. der Krystalle, welche, Behufs der Entfernung des mechanisch anhangenden Wassers, gepulvert und mehrmals zwischen Druckpapier gepresst worden waren, wurden mit 1,300 Gr. Bleioxyd gemengt, dann mit einigen Tropfen Wassers angefeuchtet, und endlich vorsichtig, unter Anwendung von Wärme und Luftpumpe, ausgetrocknet.

*) Diese und die nachfolgenden krystallographischen Beschreibungen sind von meinem sehr werthen Freunde, dem Herrn Prof. Dr. *Neumann*, mit dessen eigenen Worten ich sie hier mittheile.



Das Gewicht der möglichst ausgetrockneten Masse betrug nun 2,053 Gr.; es waren also 0,392 Gr. entwichen, welche als Ammoniak und Wasser in Rechnung zu bringen sind. Der Rückstand bestand aus 1,300 Gr. Bleioxyd und 0,753 Weinsteinsäure, woraus folgt, dass in 100 Theilen des Salzes 34,236 Ammoniak und Wasser, und 65,764 Weinsteinsäure enthalten sind.

Um die Menge des im Salz enthaltenen Ammoniaks für sich allein kennen zu lernen, wurden 3,176 Gr. des, von allem mechanisch anhangenden Wasser befreieten, Salzes in einer gläsernen Retorte mit kaustischem Kali übergossen und das Ganze bei gelindem Feuer destillirt. Das entweichende Ammoniakgas wurde, unter Vermeidung allen Verlustes, in verdünnter Salzsäure aufgefangen, und die Flüssigkeit, nach vollendeter Operation, in einer Platinschale verdampft. Die Gewichtszunahme der Platinschale, worin sich das salzsaure Ammoniak befand, betrug 1,598 Gr., welche 0,512 Gr. Ammoniak in 3,176 Gr. des Salzes entsprechen; für 1,145 Gr. Salz also 0,185 Ammoniak und 0,207 Wasser.

Die stöchiometrische Zusammensetzung des Salzes entspricht demnach der Formel:

$$\dot{N} H^3 \overline{T} + 2 \dot{H} = 1270{,}141;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche. in 1,145 Gr.	Nach dem Versuche. in 100 Th.	Nach der Rechnung. in 100 Th.
Ammoniak	0,185	16,157	16,886
Weinsteinsäure . . .	0,753	65,764	65,403
Wasser	0,207	18,079	17,711
	1,145	100,000	100,000.

Doppeltweinsaures Ammoniak.

Lässt man eine Auflösung von weinsteinsaurem Ammoniak langsam in aufgelöste Weinsteinsäure fliessen, so entstehen, da wo sich beide Flüssigkeiten berühren, schuppenförmige Krystalle, welche zu Boden fallen. Es ist ein weisses, krystallinisches, im Wasser schwerlösliches Salz.

1,845 Gr. des, zwischen Druckpapier wohl ausgetrockneten, Salzes wurden mit 3,000 Gr. Bleioxyd gemischt, mit

einigen Tropfen Wasser angefeuchtet und dann unter Beihülfe von Wärme im luftverdünnten Raum ausgetrocknet. Die Masse wog 4,562 Gr.; die fehlenden 0,283 Gr. hatten den Wasser- und Ammoniakgehalt des Salzes ausgemacht, und betragen für 100 Theile 15,339 Theile.

1,996 Gr. des vorher getrockneten Salzes wurden in einer gläsernen Retorte mit einer Auflösung von kaustischem Kali übergossen, das entweichende Ammoniak, wie im vorhergehenden Versuch, in wässeriger Salzsäure aufgefangen, und die Flüssigkeit dann in einer gewogenen Platinschale verdampft. Die Schale zeigte eine Gewichtszunahme von 0,664 Gr., welche salzsaures Ammoniak war. In 1,996 Gr. des Salzes sind demnach 1,845 Gr. Ammoniak, in 1,845 Gr. also 0,197 Gr. des letztern und 0,086 Gr. Wasser enthalten.

Hieraus ergiebt sich für das untersuchte Salz die Formel:

$$N H^3 \overline{T}^2 + \dot{H} \text{ oder } N H^3 \overline{T} + \dot{H} \overline{T} = 1988{,}363;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 1,845 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Ammoniak	0,197	10,678	10,786
Weinsteinsäure . . .	1,562	84,661	83,557
Wasser	0,086	4,661	5,657
	1,845	100,000	100,000.

Weinsaures Kali-Ammoniak.

Es ward bereitet durch Neutralisation von doppeltweinsteinsaurem Kali mit kohlensaurem Ammoniak. Es sind halb durchsichtige Krystalle, welche an der Luft Wasser und Ammoniak verlieren und undurchsichtig werden. Das Salz löst sich leicht im Wasser auf.

3,138 Gr. des gepulverten Salzes, welches Behufs der Entfernung des mechanisch anhangenden Wassers mehrmals zwischen Druckpapier gepresst worden war, wurden in einer Schale 1,80 Gr. Bleioxyd beigemengt, das Ganze dann mit einigen Tropfen destillirten Wassers angefeuchtet, und mit Anwendung von Wärme und unter Beihülfe der Luftpumpe so weit, als es ohne Zersetzung der Weinstein-

säure geschehen konnte, ausgetrocknet. Die weisse Salzmasse wog nun 4,447 Gr., und es waren demnach 0,491 Gr., theils Wasser, theils Ammoniak, entwichen, also 15,647 von 100 Theilen.

3,463 Gr. des Salzes wurden in der bereits erwähnten Weise mit kaustischem Kali der Destillation unterworfen, das entweichende Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und in einer Platinschale verdampft. Das Gewicht desselben betrug 0,849 Gr. = 0,272 Gr. reinen Ammoniaks. Hieraus geht hervor, dass in 3,138 Gr. des Salzes 0,246 Gr. Ammoniak und 0,245 Gr. Wasser enthalten sind.

3,138 Gr. Salz wurden in einem Tiegel bei nach und nach verstärktem Feuer so lange geglüht, bis die Masse nach vollständiger Zerstörung der Weinsteinsäure vollkommen weiss erschien. Hierauf wurde sie mit etwas kohlensaurem Ammoniak übergossen, dann abermals abgedampft und gelinde geglüht. Das Gewicht des rückständigen kohlensauren Kalis betrug nun 0,984 Gr. = 0,670 Kaliumoxyd. Werden zu dieser letzten Zahl 0,246 Gr. Ammoniak und 0,245 Gr. Wasser hinzugerechnet, so beträgt das Fehlende 1,977 Gr., welche die Menge der in 3,138 Gr. des Salzes enthaltenen Weinsteinsäure anzeigen.

Die stöchiometrische Zusammensetzung des Ammoniakweinsteins lässt sich demnach ausdrücken durch

$$\dot{K}\overline{T} + \text{N}\text{H}^3\overline{T} + 2\dot{H} = 2690,764;$$

denn er enthält

	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 3,138 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Kali	0,670	21,351	21,924
Ammoniak	0,246	7,839	7,971
Weinsteinsäure . . .	1,977	63,002	61,745
Wasser	0,245	7,808	8,360
	3,138	100,000	100,000.

Weinsaurer Baryt.

Durch Zusatz von aufgelöster Weinsteinsäure zu einer wässerigen Barytlösung wird ein neutrales Salz, in Gestalt eines weissen, in Wasser kaum löslichen Pulvers niedergeschlagen. 1,343 Gr. des gepulverten und zwischen

Druckpapier getrockneten Salzes wurden in einer Schale über warmem Sand und mit Anwendung der Luftpumpe ausgetrocknet, wodurch ein Gewichtsverlust von 0,072 Gr., welcher als Wasser zu betrachten ist, hervorgebracht wurde; der Rückstand wurde durch Glühen bei gelinde verstärktem Feuer in kohlensauren Baryt, dessen Gewicht 0,869 Gr. = 0,674 Baryumoxyd betrug, verwandelt.

Es kommt diesem Salz also die stöchiometrische Bezeichnung

$$\dot{B}a\,\overline{T} + \dot{H} = 1900{,}067$$

zu; denn es enthält

	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 1,343 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Baryt	0,674	50,186	50,360
Weinsteinsäure	0,597	44,453	43,720
Wasser	0,072	5,361	5,920
	1,343	100,000	100,000.

Weinsaurer Kali-Baryt.

Durch Vermischen einer Auflösung von doppeltweinsteinsaurem Kali mit Barytwasser, und gelindes Abdampfen der klaren Flüssigkeit, wird ein neutrales, pulveriges, im Wasser schwer lösliches Salz erhalten.

1,218 Gr. des Salzes wurden durch Austrocknen in der gewöhnlichen Weise auf 1,152 Gr. zurückgeführt; es waren also 0,066 Gr. Wasser daraus entwichen. Der Rückstand wurde geglüht, in Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Schwefelsäure behandelt, wodurch 0,382 Gr. schwefelsauren Kalis = 0,207 Gr. Kali, und 0,511 Gr. schwefelsauren Baryts = 0,335 Gr. Baryt erhalten wurden. Die fehlenden 0,610 Gr. müssen für die Weinsteinsäure in Rechnung gebracht werden.

Die stöchiometrische Bezeichnung dieses Salzes ist also

$$\dot{K}\,\overline{T} + \dot{B}a\,\overline{T} + 2\,\dot{H} = 3433{,}170;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 1,218 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Kali	0,207	16,995	17,183
Baryt	0,335	27,504	27,871
Weinsteinsäure . . .	0,610	50,082	48,393
Wasser	0,066	5,419	6,553
	1,218	100,000	100,000.

Weinsaurer Natron-Baryt.

Beim Vermischen von aufgelöstem Natronweinstein mit salzsaurem Baryt wird ein krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver niedergeschlagen.

1,752 Gr. des Salzes verloren, in gewöhnlicher Weise behandelt, 0,102 Gr. Wasser. Durch Glühen des wasserfreien Salzes, Auflösen des Rückstands in Salzsäure und Zerlegung der Auflösung durch Schwefelsäure wurden 0,472 Gr. schwefelsaures Natron = 0,207 Gr. Natron, und 0,783 Gr. schwefelsauren Baryt = 0,514 Gr. reinen Baryts, erhalten. Die fehlenden 0,929 Gr. geben den Weinsäuregehalt an.

Das Salz ist also zu betrachten als

$$\dot{Na}\,\overline{T} + \dot{Ba}\,\overline{T} + 2\,\dot{H} = 3234,151;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 1,752 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Natron	0,207	11,815	12,087
Baryt	0,514	29,338	29,587
Weinsteinsäure . . .	0,929	53,025	51,371
Wasser	0,102	5,822	6,955
	1,752	100,000	100,000.

Weinsaurer Strontian.

Wenn eine wässerige Strontianlösung mit aufgelöster Weinsteinsäure neutralisirt und die Flüssigkeit gelinde abgedampft wird, so setzt letztere halbdurchsichtige Krystalle von nachstehender Form ab.

„System zwei- und zweigliederig; kleine rechtwinklicht vierseitige Tafeln mit zugeschärften Rändern."

2,217 Gr. einer mit kochendem Wasser bereiteten, dann bis zu 12,5° R. erkalteten und von den abgelagerten Krystallen abgegossenen Lösung dieses Salzes hinterliessen

0,016 Gr. als Rückstand, woraus folgt, dass ein Theil des Salzes 147,8 Wasser zur Lösung bedarf.

1,497 Gr. des fein gepulverten und zwischen Druckpapier gepressten Salzes verloren durch weiteres Austrocknen unter Beihülfe von Wärme und Luftpumpe 0,322 Gr. Wasser. Durch Glühen des Rückstandes wurden 0,734 Gr. kohlensauren Strontians = 0,514 Gr. reinen Strontians erhalten; 0,661 Gr. sind also für die Weinsteinsäure in Rechnung zu bringen.

Diese Resultate entsprechen der Formel

$$\dot{Sr}\,\overline{T} + 4\,\dot{H} = 1927{,}912;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 1,497 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Strontian	0,514	34,335	33,574
Weinsteinsäure . . .	0,661	44,155	43,089
Wasser	0,322	21,510	23,337
	1,497	100,000	100,000.

Vauquelin giebt an, dass beim Vermischen siedend heisser Lösungen von salpetersaurem Strontian und weinsteinsaurem Kali ein weisses krystallinisches Pulver gefällt werde, welches aus 52,88 Strontian und 47,12 Weinsteinsäure bestehe. Dieses Verhältniss der Bestandtheile stimmt indess mit keiner stöchiometrischen Proportion überein, und es dürfte wohl nicht unwahrscheinlich seyn, dass das von *Vauquelin* untersuchte Salz kein reiner weinsteinsaurer Strontian gewesen sey; in der That wurden beim Verdampfen einer Mischung aus beiden eben erwähnten Salzlösungen Krystalle erhalten, welche weinsteinsauren Strontian und salpetersaures Kali enthielten.

Weinsaurer Kali-Strontian.

Dieses Salz erscheint kaum krystallinisch; es wird in derselben Weise wie das entsprechende Barytsalz bereitet und ist diesem auch ähnlich.

2,013 Gr. verloren beim Austrocknen 0,136 Gr. Wasser. Der Rückstand lieferte durch Glühen 1,148 Gr. kohlensaure Salze, woraus Wasser 0,548 Gr. kohlensaures Kali aufnahm und kohlensauren Strontian zurückliess, des-

sen Gewicht nach dem Glühen 0,587 Gr. betrug. Das erstere entspricht 0,373 Gr. Kali, das letztere 0,411 Gr. Strontian; für die Weinsteinsäure sind demnach 1,093 Gr. in Rechnung zu bringen.

Die stöchiometrische Bezeichnung des Salzes ist also

$$\dot{K}\,\overline{T} + \dot{Sr}\,\overline{T} + 2\,\dot{H} = 3123{,}575;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 2,013 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Kali	0,373	18,530	18,336
Strontian	0,411	20,417	20,722
Weinsteinsäure . . .	1,093	54,297	53,190
Wasser	0,136	6,756	7,202
	2,013	100,000	100,000.

Weinsaurer Natron-Strontian.

Durch Neutralisation des doppeltweinsteinsauren Natrons mit Strontianwasser und Verdampfen der Flüssigkeit erhält man eine gummiartige, dem Boraxweinsteine der Deutschen ähnliche Salzmasse. Vom heissen Wasser scheint dieselbe in allen Verhältnissen gelöst werden zu können. 4,132 Gr. der bis zu 12,5° R. erkalteten und filtrirten Lösung hinterliessen beim Abdampfen bis zur Trockene 1,716 Gr. Salz; es erfordert ein Theil desselben sonach 1,4 Theile Wasser von 12,5° R. zur Lösung.

2,262 Gr. dieses wohl getrockneten Salzes wurden in einem warmen Mörser zu Pulver gerieben, und dann in einer Schale über warmem Sand unter die Luftpumpe gestellt. Hierbei wurde es fast ganz flüssig und durch die entweichenden Wasserdämpfe so sehr emporgehoben, dass, um ein Uebersteigen zu verhüten, die Evacuation nur allmälig vorgenommen werden durfte. Als keine Gewichtsabnahme mehr Statt fand, betrug das Gewicht des rückständigen Salzes noch 2,080 Gr., so dass also 0,182 Gr. Wasser entwichen waren; an den Stellen, wo das Salz die Wände der Schale berührte, war es bräunlich gelb geworden. Es wurde hierauf bei gelinde verstärktem Feuer geglüht, bis es weiss geworden war; das Gewicht der hierdurch erhaltenen kohlensauren Salze betrug 1,210 Gr. Wasser zog

daraus 0,520 Gr. kohlensaures Natron = 0,305 Gr. reines Natron aus, und liess kohlensauren Strontian zurück, welcher nach dem Glühen 0,675 Gr., = 0,473 Gr. reinen Strontians, wog. Die fehlenden 1,302 Gr. sind als Weinsteinsäure in Rechnung zu bringen.

Das Salz entspricht demnach der stöchiometrischen Formel

$$\dot{N}a\,\overline{T} + \dot{S}r\,\overline{T} + 2\,\dot{H} = 2924{,}556;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche. in 2,262 Gr.	Nach dem Versuche. in 100 Th.	Nach der Rechnung. in 100 Th.
Natron	0,305	13,484	13,366
Strontian	0,473	20,910	22,133
Weinsteinsäure . . .	1,302	57,560	56,809
Wasser	0,182	8,046	7,692
	2,262	100,000	100,000.

Das hier in Rechnung gebrachte Wasser scheint mir indess nicht zur chemischen Constitution des Salzes zu gehören; es könnte wohl der Fall seyn, dass bei der ersten, ohne Hülfe der Luftpumpe ausgeführten, Austrocknung so viel davon zurückgeblieben wäre, als hier dem Anscheine nach in dessen Zusammensetzung eingeht, wiewohl ihm allerdings nur mit Beihülfe der Luftpumpe die ganze Summe desselben entzogen werden kann.

Wie dem auch sey, so dürfte doch die Angabe der Zusammensetzung des wasserfreien Salzes nicht überflüssig seyn. Sie entspricht der Formel

$$\dot{N}a\,\overline{T} + \dot{S}r\,\overline{T} = 2699{,}596;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche. in 2,080 Gr.	Nach dem Versuche. in 100 Th.	Nach der Rechnung. in 100 Th.
Natron	0,305	14,663	14,480
Strontian	0,473	22,741	23,977
Weinsteinsäure . . .	1,302	62,596	61,543
	2,080	100,000	100,000.

Der Versuch hat eine etwas zu grosse Menge Natron ergeben; diess rührt von der Löslichkeit des kohlensauren Strontians in dem, zur Auslaugung des kohlensauren Natrons angewandten, Wasser her.

Doppeltweinsaurer Kalk.

Kalkwasser wird durch Zusatz von aufgelöster Weinsteinsäure trübe; bei weiterm Zusatze von Weinsteinsäure verschwindet aber die Trübung wieder, indem der Anfangs entstandene, fast unlösliche, einfach weinsteinsaure Kalk in löslicheren doppeltweinsteinsauren übergeht. Aus dieser Lösung schiessen demungeachtet nach einiger Zeit Krystalle vom neutralen Salz an, so dass das saure Salz bis dahin in starrer Form noch nicht bekannt war*). Da indess dieser letztere Umstand unfehlbar durch das Bestreben der beiden Bestandtheile des Salzes, des Kalkes und der Weinsteinsäure, sich als neutrales Salz krystallinisch abzuscheiden, verursacht wird, in Folge der Unlöslichkeit dieses letztern: so stand wohl zu erwarten, dass durch eine beschleunigte Verdampfung ein solches Verhältniss der Sättigung zwischen dem flüssigen und den starren Körpern herbeigeführt werden könnte, bei welchem das löslichere saure Salz nicht ferner aufgelöst bleiben, sondern zu krystallisiren veranlasst werden dürfte. In der That gelang es auch, auf diese Weise das saure Salz in Krystallen darzustellen. Oefters entstehen aber hierbei gleichzeitig Krystalle von neutralem und saurem Salze, besonders wenn die Lösung nicht hinlänglich eingedickt ist; beide Salze können durch die Verschiedenheit der Krystallform unterschieden werden.

Die Krystalle des sauren weinsteinsauren Kalkes sind weiss und haben folgende Form:

„System zwei- und zweigliedrig; eine geschobene vierseitige Säule mit gestreiften und gewölbten Seitenflächen; diese Säule zugespitzt durch ein schief aufgesetztes Oktaëder, so dass dessen stumpfe Endkanten auf die scharfen

---

*) Ein solches Salz wurde indess bereits vor mehreren Jahren von *John* aus dem Safte der Früchte des *Rhus typhinum* dargestellt und beschrieben (dessen *Chemische Schriften* 4. Band S. 174.). Dass dem Dr. *Meissner* späterhin die künstliche Darstellung dieses Salzes nicht gelang (vgl. dieser Zeitschr. ä. R. XXXXV. 103.), wurde wohl nur durch die, vom Herrn Prof. *Dulk* hier ebenfalls ganz besonders hervorgehobene, leichte Zersetzbarkeit desselben veranlasst. *Duflos.*

Seitenkanten der Säule stehen; die stumpfen Endkanten dieses Oktaëders gerade abgestumpft, Neigung in den stumpfen Endkanten etwa 153°, und in den scharfen Endkanten 82° 50′."

Das Salz wird vom heissen Wasser leichter aufgelöst, die Lösung röthet Lackmuspapier und setzt während des Abkühlens Krystalle ab. 6,343 Gr. der Lösung, bis auf 12,5° R. abgekühlt, hinterliessen einen Rückstand von 0,045 Gr., so dass 100 Theile Wasser also 0,710 Th. des Salzes aufzulösen vermögen.

1,525 Gr. des Salzes wurden bei gelinde vermehrtem Feuer so lange geglüht, bis die Masse weiss erschien, welche dann mit etwas kohlensaurem Ammoniak übergossen wurde, um die etwa entwichene Kohlensäure zu ersetzen. Die Menge des kohlensauren Kalkes betrug 0,472 Gr. = 0,266 Gr. Calciumoxyds; es sind daher für Weinsteinsäure und Wasser 1,259 Gr. in Rechnung zu bringen.

Der doppeltweinsaure Kalk ist demnach zusammengesetzt gemäss der Formel

$$\dot{Ca}\,\overline{T}^2 + \dot{H} \text{ oder } \dot{Ca}\,\overline{T} + \dot{H}\,\overline{T} = 2129{,}913;$$

denn er enthält

	Nach dem Versuche. in 1,525 Gr.	Nach dem Versuche. in 100 Th.	Nach der Rechnung. in 100 Th.
Kalk	0,266	17,442	16,715
Weinsteinsäure	1,259	82,558	78,004
Wasser			5,281
	1,525	100,000	100,000.

Die etwas grössere Menge Kalkes, welche der Versuch ergiebt, rührt wahrscheinlich von einer geringen Menge, den Krystallen des sauren Salzes beigemengten, neutralen Salzes her.

Weinsaure Magnesia.

Aufgelöste Weinsteinsäure wurde mit überschüssiger sogenannter kohlensaurer Magnesia erwärmt, wodurch letztere aufgelöst ward. Die filtrirte Auflösung setzte während des Erkaltens und langsamen Verdampfens eine krystallinische Kruste ab.

Das weisse, geschmacklose Salz wird vom Wasser schwierig aufgelöst. 100 Th. Wasser nehmen bei 12,5° R. 0,81 Theile Salz auf, denn 3,735 der Lösung hinterliessen nach dem Verdampfen einen 0,030 Gr. betragenden Rückstand.

3,167 Gr. des Salzes wurden mit Beihülfe von Wärme und Luftpumpe ausgetrocknet, wodurch ein Gewichtsverlust von 0,928 Gr. Statt fand. Der Rückstand wurde durch Glühen in reine Magnesia verwandelt, deren Gewicht 0,559 Gr. betrug, welche mit Schwefelsäure 1,640 Gr. schwefelsaure Magnesia lieferten, so dass also für Weinsteinsäure 1,680 Gr. in Rechnung zu bringen sind.

Hieraus ergiebt sich für das untersuchte Salz die stöchiometrische Formel

$$\dot{M}g\ \bar{T} + 4\ \dot{H} = 1538{,}978;$$

denn es sind enthalten

	Nach dem Versuche. in 3,167 Gr.	in 100 Th.	Nach der Rechnung. in 100 Th.
Magnesia	0,559	17,651	16,792
Weinsteinsäure . . .	1,680	53,047	53,972
Wasser	0,928	29,302	29,236
	3,167	100,000	100,000.

Doppeltweinsaure Magnesia.

Kohlensaure Magnesia mit aufgelöster Weinsteinsäure übergossen lieferte eine Auflösung, woraus sich nach dem Filtriren und Verdampfen eine krystallinische Kruste absetzte. Dieses weisse Salz wird vom Wasser weniger schwierig als das vorhergehende aufgelöst; 5,812 Gr. einer bei 12,5° R. gesättigten Auflösung hinterliessen nach dem Verdampfen 0,110 Gr. Rückstand, so dass also 100 Theile Wasser 1,893 Gr. davon auflösen.

2,019 Gr. des Salzes wurden bei vorsichtig verstärktem Feuer so lange geglüht, bis der Rückstand weiss erschien; dieser letztere betrug 0,260 Gr. und lieferte mit Schwefelsäure 0,764 Gr. schwefelsaure Magnesia. Die fehlenden 1,759 Gr. geben die Menge des Wassers und der Säure an.

Die stöchiometrische Formel des Salzes ist:

$$\dot{Mg}\,\overline{T}^2 + \dot{H} \text{ oder } \dot{Mg}\,\overline{T} + \dot{H}\,\overline{T} = 2032{,}247;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche. in 2,019 Gr.	in 100 Th.	Nach der Rechnung. in 100 Th.
Magnesia	0,260	12,878	12,713
Weinsteinsäure .	1,759	87,122	81,752
Wasser			5,535
	2,019	100,000	100,000.

Weinsaure Kali-Magnesia.

Man setzt zu einer siedend heissen Lösung von doppeltweinsteinsaurem Kali kohlensaure Magnesia bis zur Neutralisation hinzu, und filtrirt die Auflösung. Während des Verdampfens lagern sich kleine Krystalle ab, welche an der Luft nicht feucht werden. Die rückständige Flüssigkeit liefert durch weiteres Abdampfen eine gummiähnliche nicht krystallisirbare Masse.

1,995 Gr. des krystallisirten und durch Pressen zwischen Druckpapier von allem anhangenden Wasser befreieten Salzes verloren durch weiteres Austrocknen unter Beihülfe von Wärme und Luftpumpe 0,506 Gr. Wasser. Die rückständige Masse wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und bei nach und nach vermehrtem Feuer mit grösster Vorsicht, indem dabei bedeutendes Aufblähen stattfindet, bis zum Rothglühn erhitzt, und so lange darin erhalten, bis sie ganz weiss erschien. Unterlässt man das Zusetzen von Schwefelsäure, so ist es nicht möglich zu vermeiden, dass nicht zugleich mit der entweichenden Kohlensäure auch einige kleine Antheile Talkerde mit fortgerissen werden. Zu der weissen rückständigen Masse wurde nun von Neuem Schwefelsäure tropfenweise zugesetzt, um den Verlust, welchen die schwefelsaure Magnesia während der starken Erhitzung erlitten hatte, zu ergänzen; dann wurde das Ganze abermals, Behufs der Entfernung der überschüssig zugesetzten Säure, geglüht, der Rückstand endlich in Wasser aufgelöst, und die Lösung mit so viel essigsaurem Baryt versetzt, als zur Fällung der Schwefelsäure erforderlich war. Die vom schwefelsauren Baryt ab-

filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, geglüht und daraus durch Behandlung mit Wasser 0,511 Gr. kohlensaures Kali = 0,348 Gr. Kaliumoxyd, ausgezogen. Der Rückstand auf dem Filter wurde in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung mit Schwefelsäure versetzt, der entstandene schwefelsaure Baryt durch Filtriren getrennt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Die hierbei zurückgebliebene schwefelsaure Magnesia betrug 0,410 Gr., welche 0,139 Gr. reiner Magnesia entsprechen, so dass also 1,002 Gr. für Weinsteinsäure in Rechnung zu bringen sind.

Die Zusammensetzung des untersuchten Salzes entspricht demnach der Formel

$$\dot{K}\,\overline{T} + \dot{Mg}\,\overline{T} + 8\,\dot{\text{H}} = 3409{,}523;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 1,995 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Kali	0,348	17,444	17,302
Magnesia	0,139	6,967	7,577
Weinsteinsäure . . .	1,002	50,226	48,729
Wasser	0,506	25,363	26,392
	1,995	100,000	100,000.

Weinsaure Natron-Magnesia.

Werden Auflösungen von salzsaurer Magnesia und Natronweinstein mit einander vermischt, so findet dabei keine Trübung Statt; während des Abdampfens der Flüssigkeit lagern sich aber Krystalle von weinsteinsaurer Natron-Magnesia ab, welche durch Auswaschen mit Wasser von dem gleichzeitig entstandenen und in der Auflösung zurückbleibenden salzsauren Natron befreiet werden; sie verwittern an der Luft und besitzen folgende Form:

„System zwei- und eingliedrig; eine geschobene vierseitige Säule von ohngefähr 129° und 51°, mit abgestumpfter scharfer Seitenkante, mit einer schiefen Endfläche auf die scharfe Seitenkante etwa unter 103° aufgesetzt. Die Kanten dieser schiefen Endfläche mit den Säulenflächen sind abgestumpft, und zwar so, dass eine vordere und eine hintere dieser Abstumpfungsflächen, die auf derselben Seite liegen, sich schneiden in einer Kante, die parallel mit der

geraden Abstumpfung der scharfen Seitenkante des Hendyoëders ist."

1,860 Gr. der fein zerriebenen Krystalle wurden unter Anwendung von Wärme und Luftpumpe ausgetrocknet, wodurch sie 0,604 Gr. Wasser verloren. Das rückständige Salz lieferte, durch eine gleiche Behandlung wie das vorhergehende, 0,391 Gr. kohlensaures Natron und 0,368 Gr. schwefelsaure Magnesia; erstere entsprechen 0,229 Gr. reinen Natrons und letztere 0,125 Gr. reiner Magnesia, so dass also für Weinsteinsäure 0,902 Gr. übrig bleiben.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht demnach der Formel

$$\dot{Na}\,\overline{T} + \dot{Mg}\,\overline{T} + 10\,\dot{H} = 3485,460;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 1,860 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Natron	0,229	12,312	11,378
Magnesia . . .	0,125	6,720	7,520
Weinsteinsäure .	0,902	48,495	48,361
Wasser	0,604	32,473	32,741
	1,860	100,000	100,000.

Weinsaures Eisenoxydul.

Dieses Salz kann auf zweifache Weise dargestellt werden, entweder durch Behandlung von überschüssiger Eisenfeile mit aufgelöster Weinsteinsäure, oder auch durch Vermischen von letzterer mit einer erwärmten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul.

Es ist ein weisses pulveriges Salz, welches auch unter dem Mikroskope nicht krystallinisch erscheint. Vom Wasser wird es sehr schwierig gelöst. 5,641 Gr. einer in der Wärme und mit Anwendung überschüssigen Salzes bereiteten Lösung, welche bis zu 12,5° R. abgekühlt worden war, hinterliessen 0,005 Gr. Rückstand, so dass also 1000 Theile Wasser nur 0,887 des Salzes aufzulösen vermögen. *Bucholz* giebt an, dass ein Theil Salz in 426 Theilen kalten und in 402 Theilen heissen Wassers löslich sey, was allerdings sehr von dem Resultate des vorerwähnten Versuchs

abweicht. Indess darf hier nicht übersehen werden, dass das fragliche Salz stets etwas Oxydsalz enthält, welches sich während des Verdampfens oder Trocknens erzeugt, wodurch es im Wasser auflöslicher wird. Zu dem Versuche wurde daher auch nur die Flüssigkeit der zweiten Abkochung angewandt, die der erstern aber weggegossen.

1,450 Gr. des, mit Anwendung von metallischem Eisen und Weinsteinsäure bereiteten, trockenen Salzes wurden unter Zuziehung von Wärme nnd der Luftpumpe ausgetrocknet, bei welcher Operation man sich wohl vorsehen muss, dass kein Antheilchen des Salzes durch die Hitze zerstört werde, was ungemein leicht geschieht, indem das Salz in diesem Falle sogleich Feuer fängt und bald durch und durch erglüht. Das Gewicht des Salzes hatte durch diese Behandlung keine Verminderung erlitten. Es wurde nun erhitzt, geglüht und mit einigen Tropfen Salpetersäure besprengt, damit, wenn etwa noch Eisenoxydul gegenwärtig wäre, dieses in Oxyd verwandelt würde. Das Gewicht desselben betrug 0,560 Gr., welche 0,503 Gr. Eisenoxydul entsprechen, so dass mithin für die Weinsteinsäure 0,947 Gr. in Rechnung gebracht werden müssen.

Die stöchiometrische Formel des untersuchten Salzes ist demnach

$$\dot{Fe}\,\overline{\overline{T}} = 1269,920;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche. in 1,450 Gr.	in 100 Th.	Nach der Rechnung. in 100 Th.
Eisenoxydul	0,503	34,690	34,586
Weinsteinsäure . . .	0,947	65,310	65,414
	1,450	100,000	100,000.

Bucholz fand 0,13 Krystallisationswasser, welche Zahl aber mit keinem stöchiometrischen Verhältniss übereinstimmt, indem das Salz bei Gegenwart eines Aequivalentes Wasser 8,137 Procent, und bei zwei Aequiv. 15,109 Procent davon enthalten würde. Desshalb wurden noch 1,512 Gr. eines aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Weinsteinsäure bereiteten Salzes in Untersuchung genom-

men; es ergab sich dabei folgendes Verhältniss der Bestandtheile:

Eisenoxydul	0,517	34,195
Weinsteinsäure	0,992	65,608
Wasser	0,003	00,197
	1,512	100,000

woraus zu schliessen, dass das Salz kein chemisch gebundenes Wasser enthalte.

Weinsaures Eisenoxyd.

Ueberschüssiges frischgefälltes Eisenoxydhydrat wird durch Kochen mit einer wässerigen Lösung von Weinsteinsäure aufgelöst. Die filtrirte Flüssigkeit liefert durch Abdampfen ein gelblich grünes, an der Luft nicht feucht werdendes Salz. Das Salz wird vom Wasser nicht aufgelöst, sondern in ein lösliches saures und ein fast unlösliches basisches Salz zerlegt.

1,970 Gr. des neutralen Salzes verloren durch Austrocknen unter der Luftpumpe 0,058 Gr. Wasser. Der Rückstand wurde im Feuer so lange geglüht, bis nichts weiter als Eisenoxyd übrig blieb, dessen Gewicht 0,527 Gr. betrug; für Weinsteinsäure waren also 1,385 Gr. in Rechnung zu bringen.

Die stöchiometrische Bezeichnung des untersuchten Salzes ist demnach, mit Vernachlässigung des mechanisch eingemengten Wassers:

$$\ddot{Fe}^2 \,\overline{T}^3 = 3470{,}547;$$

denn es enthielt

	Nach dem Versuche. in 1,970 Gr.	Nach dem Versuche. in 100 Th.	Nach der Rechnung. in 100 Th.
Eisenoxyd	0,527	26,751	28,192
Weinsteinsäure	1,385	70,305	71,808
Wasser	0,058	2,944	——
	1,970	100,000	100,000.

Weinsaures Eisenoxyd-Kali.

Dieses Salz kann durch Digestion sowohl frisch gefällten Eisenoxyds, als auch metallischen Eisens mit doppeltweinsteinsaurem Kali und Wasser, in einem Porcellangefässe, bereitet werden. Nach geschehener Lösung wird durch

Filtriren und Verdampfen (welche Operationen so oft wiederholt werden müssen, als noch beim Auflösen ein sichtbarer Rückstand hinterbleibt) ein schwärzliches, bräunlich-grünes Salz erhalten, welches sehr leicht feucht wird und zerfliesst, durch anhaltendes Austrocknen aber doch vollkommen wasserfrei dargestellt werden kann.

1,925 Gr. des wasserfreien Salzes wurden bis zum völligen Verschwinden der Kohle geglüht. Während des Glühens schwillt die Masse so stark auf, dass man die grösste Sorgfalt anwenden muss, um zu verhindern, dass nichts davon aus dem Tiegel heraus trete. Desshalb ist es auch nothwendig, das Salz zuerst in einer Platinschale einer nach und nach gesteigerten Hitze auszusetzen und dann erst in einen Tiegel überzutragen. Das Gewicht der nach dem Glühen rückständigen, aus kohlensaurem Kali und Eisenoxyd bestehenden, Masse betrug 1,135 Gr. Durch Auslaugen derselben mit destillirtem Wasser, Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen des Rückstands erhielt ich 0,879 Gr. kohlensaures Kali. Das auf dem Filter zurückgebliebene Eisenoxyd wurde sammt dem Filter geglüht, worauf sich das Gewicht desselben = 0,245 Gr. ergab. Durch diesen Versuch waren also 0,879 Gr. kohlensaures Kali und 0,245 Gr. Eisenoxyd erhalten worden, deren Summe = 1,124 Gr. nahe genug mit dem Gewichte der nach dem Glühen rückständigen Salzmasse, welches 1,135 Gr. betrug, übereinstimmt, indem nur 0,011 Gr. verloren gegangen waren. Die fehlenden 1,081 Gr. bezeichnen die Menge der Weinsteinsäure.

Aus diesem Versuch ergiebt sich folgendes Verhältniss der Bestandtheile:

Kali	0,599	31,117
Eisenoxyd	0,245	12,727
Weinsteinsäure	1,081	56,156
	1,925	100,000.

Weil diese Resultate aber mit keinem stöchiometrischen Verhältniss übereinzustimmen schienen, wurde ich veranlasst, den Versuch von Neuem zu wiederholen.

3,127 Gr. desselben Salzes wurden mit derselben Vorsicht wie oben getrocknet und geglüht; sie hinterliessen 1,812 Gr. Diese letzteren wurden in Salzsäure aufgelöst, aus der filtrirten Auflösung dann das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, das Präcipitat auf einem Filter gesammelt, wohl ausgewaschen und endlich die durchfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Die also erhaltene, aus salzsaurem Ammoniak und Kali bestehende, Salzmasse wurde geglüht, dadurch ersteres Salz verjagt und 1,509 Gr. salzsaures Kali = 0,955 Gr. reinen Kali's, als Rückstand erhalten. Das Eisenoxyd betrug 0,395 Gr.; rechnet man nun dazu die Menge kohlensauren Kali's, welche jenen 0,955 Gr. reinen Kali's entspricht und 1,403 Gr. beträgt: so ergiebt sich die Summe von 1,798 Gr., die nahe genug mit dem 1,812 Gr. betragenden Gewichte der, nach dem Glühen zurückgebliebenen, Masse übereinstimmt. Für die Weinsteinsäure verbleiben 1,777 Gr.

Nach diesem Versuche besteht also das Salz aus:

Kali	0,955	30,540
Eisenoxyd	0,395	12,632
Weinsteinsäure . .	1,777	56,828
	3,127	100,000.

Wiewohl nun die Resultate dieser beiden Versuche fast dieselben sind, so hielt ich es doch für angemessen, den Versuch zum dritten Male zu wiederholen, und verwandte hierzu 1,609 Gr. des Salzes. Der Rückstand wog nach dem Verbrennen und Glühen 0,955 Gr.; Wasser zog daraus 0,739 Gr. kohlensauren Kali's = 0,503 Gr. reinen Kali's aus, und 0,209 Gr. Eisenoxyd blieben zurück. Für die Weinsteinsäure verblieben daher 0,879 Gr.

Nach diesem dritten Versuch ist also das Salz zusammengesetzt aus:

Kali	0,503	31,261
Eisenoxyd	0,209	12,990
Weinsteinsäure . .	0,897	55,749
	1,609	100,000.

und es ergiebt sich dafür die stöchiometrische Formel:

$$\dot{K}^4 \ddot{F} \overline{T}^5 \text{ oder } 4\dot{K}\overline{T} + \ddot{F}\overline{T} = 7491,625;$$

denn es sind in 100 Theilen desselben enthalten:

	Nach den Ergebnissen aus 3 Versuchen,	Nach der Rechnung.
Kali	30,973	31,497
Eisenoxyd	12,783	13,060
Weinsteinsäure . . .	56,244	55,443
	100,000	100,000.

Die Weinsteinsäure, deren Sättigungscapacität bekanntlich gleich $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts ist, behält auch in ihrer Verbindung mit dem Eisenoxyde dieses Verhältniss bei, indem darin, wie wir gesehen haben 1 M. G. Eisenoxyd, welches 3 M. G. Sauerstoff enthält, mit 3 M. G. Säure, worin sich 15 M. G. Sauerstoff befinden, verbunden sind. Anders verhält es sich aber in dem zuletzt untersuchten Salze, dem weinsteinsauren Eisenoxyd-Kali; in diesem ist nämlich das weinsteinsaure Eisenoxyd nicht als neutrale, sondern als basische Verbindung enthalten, deren Entstehung durch das Bestreben der freien Säure des Weinsteins sich mit dem Eisenoxyde zur Bildung eines unlöslichen Salzes, welches vom weinsteinsauren Kali aufgenommen wird, zu verbinden, bedingt wird. Wenn man daher 4 $\ddot{\text{F}}\text{e}$ auf 4 $\dot{\text{K}}\,\overline{\text{T}}^2$ einwirken lässt, so muss man annehmen, dass 4 $\dot{\text{K}}\,\overline{\text{T}}$ und 4 $\ddot{\text{F}}\text{e}\,\overline{\text{T}}$ entstehen, welche sich zur Erzeugung eines Doppelsalzes vereinigen. Beim Auflösen des Salzes findet eine Zersetzung desselben Statt; $\ddot{\text{F}}\text{e}\,\overline{\text{T}}$, ein an sich unlösliches, basisches Salz, wird ausgeschieden, und ein Doppelsalz, bestehend vielleicht aus $4\dot{\text{K}}\,\overline{\text{T}} + 3\ddot{\text{F}}\text{e}\,\overline{\text{T}}$, bleibt aufgelöst. Durch wiederholtes Auflösen und Filtriren tritt noch mehr vom $\ddot{\text{F}}\text{e}\,\overline{\text{T}}$ aus dieser letztern Verbindung heraus, so dass endlich nur noch $4\dot{\text{K}}\,\overline{\text{T}} + \ddot{\text{F}}\text{e}\,\overline{\text{T}}$ hinterbleibt, worin aber nun das basische Eisensalz so stark zurückgehalten wird, dass durch eine abermalige Auflösung desselben keine fernere Zersetzung Statt findet und die Flüssigkeit klar bleibt. Hierans erscheint es sehr wahrscheinlich, dass das von mir untersuchte Salz keineswegs die einzige Verbindung des weinsteinsauren Kali's mit dem basisch weinsteinsauren Eisenoxyde sey, und es scheint fast,

als ob dasjenige Salz, in welchem nach *Ure's* Versicherung in 100 Theilen 4 Wasser, 18 Kali und 35 Eisenoxyd enthalten waren, $\dot{K}\,\overline{T} + \dddot{Fe}\,\overline{T}$ gewesen sey, indem sich in einer solchen Verbindung durch Rechnung offenbar 18,265 Kali, 30,294 Eisenoxyd und 51,441 Weinsteinsäure ergeben.

Geiger giebt an, dass aus dem fraglichen Salze durch Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Essigsäure kein Weinstein, sondern nur Eisenoxyd gefällt werde, und zieht hieraus den Schluss, dass in dem Salze, dessen stöchiometrische Zusammensetzung bis jetzt unbekannt war, das Eisenoxyd die Rolle einer Säure spiele und mit dem Kali verbunden sey, wodurch bewirkt werde, dass der Zusatz von irgend einer Säure die schwächere Säure, d. h. das Eisenoxyd, ausscheide und fälle. Allein die Sache verhält sich keinesweges also. Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w., in die Auflösung des Doppelsalzes getröpfelt, zersetzen das weinsteinsaure Kali, die stärkere Säure verbindet sich mit dem Kali und das basische weinsteinsaure Eisenoxyd, welches vorher mit dem weinsteinsauren Kali in dem Doppelsalze verbunden war, wird abgeschieden und als in Wasser unlöslich niedergeschlagen; hierbei verbindet sich wahrscheinlich die vom Kali getrennte Weinsteinsäure mit dem Eisenoxyde zur Erzeugung eines in Wasser löslichen neutralen weinsteinsauren Eisenoxydes, wodurch bewirkt wird, dass auch bei dem vorsichtigsten Zusetzen der fremden Säure das basische Eisenoxydsalz nicht vollständig ausgeschieden werden kann. Dass der Niederschlag kein reines, sondern ein basisch-weinsteinsaures Eisenoxyd sey, davon überzeugt man sich leicht durch die fast schwarze Farbe des Niederschlags und den Geruch nach brenzlicher Weinsteinsäure, welchen er beim Erhitzen verbreitet, wobei er alsdann das Ansehen des rothen Eisenoxyds erlangt.

Niederschläge von ähnlicher Zusammensetzung bieten sich auch in den nachfolgenden Salzen dar.

Weinsaures Antimonoxyd.

Antimonoxyd wird zwar durch längeres Digeriren und nachheriges Kochen von einer Auflösung der Wein-

steinsäure aufgenommen, allein es gelingt nicht, ein krystallisirtes Salz darzustellen. Die untersuchte zerfliessliche Masse schien mir ein saures Salz zu seyn, dessen stöchiometrische Zusammensetzung ich aber nicht weiter untersucht habe.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali.

Wiewohl dieses Salz bereits von *Wallquist* mit grosser Sorgfalt analysirt worden, so habe ich dennoch die Analyse desselben nochmals wiederholt.

2,442 Gr. des wohlkrystallisirten Salzes verloren durch Austrocknen unter Anwendung von Wärme und Luftpumpe 0,144 Gr. Wasser. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Auflösung des rückständigen trockenen Salzes wurden 1,219 Gr. Schwefelantimon gefällt, welche 1,052 Gr. Oxyd entsprechen. Die Flüssigkeit, woraus das Schwefelantimon gefällt worden war, hinterliess beim Verdampfen bis zur Trockene 1,335 Gr. doppeltweinsteinsaures Kali, worin 0,333 Gr. Kali und 0,938 Gr. Weinsteinsäure enthalten sind.

Die stöchiometrische Formel des weinsteinsauren Antimonoxydkalis ist also demgemäss:

$$\dot{K}\,\bar{T} + \dddot{Sb}\,\bar{T} + 2\,\dot{\bar{H}} = 4389{,}194;$$

denn es enthält

	Nach dem Versuche.		Nach der Rechnung.
	in 2,442 Gr.	in 100 Th.	in 100 Th.
Kali	0,333	13,636	13,440
Antimonoxyd . . .	1,052	43,080	43,582
Weinsteinsäure . . .	0,938	38,411	37,853
Wasser	0,144	5,897	5,125
	2,467	101,024	100,000.

Der Ueberschuss von 0,025 Gr. auf 2,442 Gr., welchen der Versuch ergiebt, muss dem, den Krystallen des Brechweinsteins so wohl als den des Weinsteins anhangenden, überschüssigen Wasser zugeschrieben werden, wodurch das Gewicht des Kalis, der Weinsteinsäure und des Wassers vergrössert wurde. Eine genauere Bestimmung des Kalis und der Weinsteinsäure schien mir überflüssig, da die Richtigkeit der oben gegebenen stöchiometrischen Be-

zeichnung des Salzes hinlänglich aus dem Versuche hervorgeht.

Aus den Versuchen von *Wallquist* ergab sich folgendes Verhältniss der Bestandtheile in diesem Salze:

Kali	13,26
Antimonoxyd . . .	42,99
Weinsteinsäure . .	38,61
Wasser	5,14
	100,00.

Das weinsteinsaure Antimonoxyd-Kali zeigt dasselbe Verhalten wie das weinsteinsaure Eisenoxydkali. Mineralsäuren erzeugen damit Niederschläge, welche als Verbindungen von Antimonoxyd mit der angewandten Säure, also als schwefelsaures, salpetersaures und salzsaures Antimonoxyd angesehen worden sind. In der That ereignet sich aber hier derselbe Umstand, welchen wir bereits beim weinsteinsauren Eisenoxydkali beobachtet haben. Der Niederschlag, welchen jene Säuren erzeugen, ist nämlich basisch weinsteinsaures Antimonoxyd, dem eine basische Verbindung dieses Oxydes mit der angewandten Säure beigemengt ist. In einem, in dieser Beziehung angestellten, Versuche wurde zu einer Lösung des weinsteinsauren Antimonoxyd-Kalis Salzsäure zugesetzt und der hierdurch entstandene Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Zu der vom Niederschlag abgeschiedenen Flüssigkeit wurde mit grösster Vorsicht abermals von derselben Säure tropfenweise zugesetzt und der Niederschlag von Neuem gesammelt; diess wurde so oft wiederholt, als ein neuer Tropfen zugesetzter Säure die Flüssigkeit noch trübte. Indess gelang es doch nicht, alles Antimonoxyd auszuscheiden, denn Schwefelwasserstoffgas zeigte noch dessen Gegenwart in der Flüssigkeit an. Der zuerst auf dem Filter gesammelte Niederschlag wurde anhaltend mit Wasser ausgewaschen, demungeachtet reagirte doch das abfliessende Wasser fortwährend auf die salpetersaure Silberlösung und wurde auch durch Schwefelwasserstoffgas orange gefärbt. Der getrocknete rückständige weisse Niederschlag, welcher nur noch sehr wenig betrug, wurde beim Erhitzen und Glühen

schwarz und verbreitete zugleich einen Geruch nach brenzlicher Weinsteinsäure. Dasselbe Verhalten zeigte auch der durch Salpetersäure entstandene Niederschlag, nachdem er so weit ausgewaschen worden war, dass er Lackmuspapier kaum noch trübte. Die in der Wärme bereitete und mittelst Salpetersäure bewirkte, filtrirte Auflösung dieses Niederschlags in Wasser trübte aufgelöstes, neutrales und basisches, essigsaures Blei, durch Erzeugung eines Niederschlages von weinsteinsaurem Bleioxyd. Demnach bestehen die Niederschläge, welche die sogenannten Mineralsäuren in der Auflösung des weinsteinsauren Antimonoxyd-Kalis erzeugen, aus basisch-weinsteinsaurem Antimonoxyd und einer basischen Verbindung desselben Oxydes mit der angewandten Säure, welche daher rührt, dass diese Säuren, wofern sie nicht im Ueberschusse vorhanden sind, mit dem Antimonoxyde schwerlösliche basische Salze zu erzeugen streben. Die Essigsäure, welche dagegen mit dem Antimonoxyd eine sehr lösliche Verbindung eingeht, trübt weder die Auflösung des Brechweinsteins, noch erzeugt sie darin einen Niederschlag. Die Essigsäure löst nämlich, wie es scheint, auch das basische weinsteinsaure Antimonoxyd auf, welches aus der Verbindung mit dem weinsteinsaurem Kali ausgeschieden wird. Denn setzt man zu der mit Essigsäure vermengten Lösung des Salzes, Salpetersäure tropfenweise hinzu, so verschwindet der hierdurch anfänglich entstandene Niederschlag beim Umschütteln des Gefässes; fährt man mit dem Zusetzen der Salpetersäure fort, so wird zwar noch ferner ein Niederschlag erzeugt, aber dieser verschwindet beim Umschütteln des Glases nicht wieder, wiewohl der aus basisch-weinsteinsaurem Antimonoxyd bestehende Theil desselben von der beigemischten Essigsäure aufgelöst zu werden scheint.

Ueber die chemische Constitution des Brechweinsteins äussert *Wallquist*, dem auch *Berzelius* beistimmt, die Vermuthung, dass da der Sauerstoff der beiden Basen zusammengenommen zu dem der Weinsteinsäure wie 4:10 oder wie 2:5 ist, das fragliche Salz, gleichwie in allen übrigen Verbindungen weinsteinsaurer Salze mit Antimonoxyd, ein

Doppelsalz mit zwei Säuren seyn könne, worin die Base zwischen der Weinsteinsäure und dem Antimonoxyde (welches darin die Rolle einer Säure spiele) gleich vertheilt wäre. Mit dieser Ansicht, meint er, stimme auch die Erfahrung überein, dass Alkalien das Oxyd nicht ausschieden, dagegen aber Säuren, sowohl Schwefelsäure und Salpetersäure, als Salzsäure, das Antimonoxyd aus der Auflösung des Doppelsalzes in Wasser niederschlagen. Dieses zwischen dem Sauerstoffe der Basen und dem der Weinsteinsäure bestehende Verhältniss lässt sich indess daraus erklären, dass die Sättigungscapacität der Weinsteinsäure in den neutralen Salzen sich keinesweges in dem basisch-weinsteinsauren Antimonoxyde wiederfindet, noch wiederfinden kann, und dass überhaupt der Sauerstoffgehalt der Base sich in diesem Salze zu dem der Säure wie 3 : 5 verhält. Alkalien können aber darum das Antimonoxyd aus der Auflösung des Salzes nicht ausscheiden, weil darin nicht reines sondern basisch-weinsteinsaures Antimonoxyd mit dem weinsteinsauren Kali zu einem löslichen Salze verbunden ist, und die Alkalien ihrer Seits keine Gegenwirkung auf das weinsteinsaure Kali ausüben.

Aus allen diesem folgt nun endlich, dass das Antimonoxyd im weinsteinsauren Antimonoxyd-Kali in derselben Weise, wie das Eisenoxyd im weinsteinsauren Eisenoxyd-Kali, mit der Weinsteinsäure zur Bildung eines basischen Salzes verbunden sey, welches in gleicher Art, wiewohl in einem andern Verhältniss, in Verbindung mit dem weinsteinsauren Kali tritt, so dass beide Salze, sowohl das Eisenoxyd- als das Antimonoxyd-Doppelsalz, einander in Betreff der chemischen Constitution ähnlich sind.

Das weinsteinsaure Antimonoxyd-Silberoxyd ist ein ähnliches Doppelsalz, worin Silberoxyd das Kali vertritt, und dessen Zusammensetzung, zu Folge der Analyse von *Wallquist*, der Formel

$$\dot{Ag}\,\overline{T} + \ddot{Sb}\,\overline{T} + 2\,\dot{H} = 5250{,}885$$

entspricht.

2. *Zusammenstellung einiger Notizen über das Pikrotoxin und über die elementare Zusammensetzung einiger organischer Körper,*

von

Ad. Duflos.

I.

Das Pikrotoxin ist kürzlich von Herrn Dr. *Oppermann* *), mit Anwendung des neuen von Herrn Prof. *Liebig* zur Ausführung von Analysen organischer Körper angegebenen Apparats, in seine einfachen Bestandtheilen zerlegt worden. Die Resultate der Analyse ergaben für die Zusammensetzung desselben:

			in 100 Theilen.
5	Aequiv.	Kohlenstoff	61,67
6	„ „	Wasserstoff	6,04
2	„ „	Sauerstoff	32,29
			100,00.

wodurch die nicht alkalische Beschaffenheit dieses Pflanzenstoffes, welche ihm von *Boullay*, dessen Entdecker, beigelegt, späterhin aber von *Casaseca* und *Nees v. Esenbeck* d. J. bestritten worden war, vollständig ausser Zweifel gesetzt wurde. Um so mehr musste es mir nun auffallen, als ich bei Prüfung der Wirkung verschiedener Reagentien auf das Pikrotoxin Eigenschaften an demselben entdeckte, welche ganz mit den eben angeführten Erfahrungen in Widerspruch standen.

6 Gr. dieses Pikrotoxins lieferten mit einer Unze Wasser durch anhaltendes Kochen eine vollkommen klare Lösung, woraus sich beim Erkalten kleine sternförmige Krystallgruppen absonderten. Die überstehende Flüssigkeit schmeckte widerlich bitter, sie stellte die Farbe des schwach gerötheten Lackmuspapiers in kurzer Zeit wieder her; sehr

---

*) *Geiger's* und *Liebig's* Magazin 1831. H. 7.

verdünnte Schwefelsäure wurde davon vollständig neutralisirt und lieferte durch Verdampfen ein vollkommen neutrales krystallisirtes Salz, in dessen Auflösung Baryt auf eine unzweideutige Art die Schwefelsäure anzeigte. Ein anderer Theil der Lösung wurde mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und zur Trockene verdampft; der krystallisirte Rückstand wurde mit Wasser übergossen und abermals verdampft, und diess so lange wiederholt, bis die Auflösung nicht mehr die leiseste saure Reaction darbot; demungeachtet brachte doch schwefelsaures Silberoxyd darin sogleich noch eine weisse Trübung hervor. Gegen anderweitige Reagentien verhielt sich die wässerige Pikrotoxinlösung folgendermassen: *Gold-*, *Silber-* und *Quecksilberoxydullösung* wurden binnen wenigen Secunden reducirt; *schwefelsaures Eisenoxyd* wurde zu schwefelsaurem Eisenoxydul und wässerige *Jodsäure* zu Jod, welches die vorher farblose Flüssigkeit gelb färbte, reducirt; *Gallustinctur* brachte eine weisse Trübung, und die *violette Lösung des mineralischen Chamäleons* augenblicklich eine grüne Färbung hervor. *Platinlösung* erzeugte in der ersten Stunde keine Veränderung. Gegen concentrirte Säuren verhielt sich das Pikrotoxin, welches zu der vorhergehenden Auflösung gedient hatte, kaum merklich abweichend von den *Boullay*'schen Angaben, nur wurde es von der Salpetersäure mehr röthlich gelb, als grünlich gelb gefärbt.

Diese Resultate erregten grossen Verdacht, dass das in Untersuchung genommene Pikrotoxin, welches von einem Handlungshause bezogen war, nicht rein, sondern mit irgend einem andern Stoffe von alkalinischer Beschaffenheit verunreinigt sey. Von der Abwesenheit des Ammoniaks, so wie irgend eines andern anorganischen Alkalis hatte ich mich durch unzweideutige Versuche überzeugt, es blieb also nur noch die Vermuthung auf Pflanzenalkalien übrig, und zwar liessen die meisten, mit den erwähnten Reagentien hervorgebrachten, Gegenwirkungen auf Morphin schliessen. Um über diesen letztern Punct volle Gewissheit zu erlangen, war es nothwendig Pikrotoxin von unzweifelhafter Reinheit denselben Prüfungen zu unterwer-

fen. Ein solches Pikrotoxin wurde mir durch die Güte des Herrn Dr. *Meissner* zu Theil; es war von ihm selbst nach seinem äusserst einfachen Verfahren *) dargestellt worden.

5 Gran von diesem Pikrotoxin erforderten 4½ Drachme heissen Wassers zur Lösung; aus dieser letztern schied sich während des Erkaltens gegen ⅔ des aufgelösten Pikrotoxins in kleinen warzenförmig gruppirten Krystallen wieder aus. Weder die heisse concentrirte, noch die verdünntere erkaltete Lösung gaben bei der Prüfung mit schwach geröthetem Lackmuspapier irgend eine alkalische Reaction zu erkennen, auch behielt das Pikrotoxin, selbst nachdem es in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und wieder bis zur Trockene abgedampft worden war, nicht die leiseste Spur Salzsäure zurück. Als die wässerige Flüssigkeit mit den oben erwähnten *Metalllösungen* geprüft wurde, fand bei Ausschluss des Lichts in den ersten Stunden keine Reduction Statt; *schwefelsaures Eisenoxyd* wurde nur sehr langsam zu Oxydul reducirt **), *Jodsäure* erlitt keine Veränderung, *Gallustinctur* brachte keine Trübung hervor; die *violette Lösung des mineralischen Chamäleons* erzeugte sogleich eine schöne grüne Färbung. Mit concentrirter Säure behandelt, traten die bereits von *Boullay* erwähnten Reactionen ein, d. h. das Pikrotoxin wurde von der *Schwefelsäure* orangegelb, von *Salpetersäure* grünlichgelb gefärbt, diese Färbungen verschwanden aber nach und nach gänzlich wieder.

Diese Resultate zeigten wohl auf das entschiedenste, dass das erstere Pikrotoxin mit Morphin verunreinigt gewe-

---

*) Berliner Jahrbuch 1827. 1. 132.

**) Die schnelle Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul durch Morphin wird man am auffallendsten gewahr, wenn man zu einer verdünnten Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds einige Tropfen aufgelösten Kalium-Eisen-Cyanids und dann wässerige Morphinlösung setzt, augenblicklich färbt sich die Flüssigkeit dunkelblau, während sie vorher nur braun war. Sollte nicht die blaue Färbung, welche Morphinsalze in Eisenoxydsalzlösungen hervorbringen, von der Reduction der letzteren zu Oxydulsalzen herrühren?

sen war; und dass reines Pikrotoxin in der That weder alkalische Beschaffenheit, noch sonst Eigenschaften besitze, welche dem Morphin als unterscheidende Merkmale zukommen. Sowohl hierdurch, als auch durch das vollkommen indifferente Verhalten der Gallustinctur gegen die wässerige Lösung des reinen Pikrotoxins, dürfte wohl sehr bald die Verfälschung desselben mit irgend einem andern vegetabilischen Alkali erkannt werden können. Die Verunreinigung mit anderen indifferenten Pflanzenstoffen, als Narkotin, Salicin u. a. m. würde sich eben so leicht mit Hülfe der concentrirten Schwefelsäure erkennen lassen, welche z. B. mit diesen beiden genannten Stoffen auffallend roth gefärbte Lösungen erzeugt.

II.

Ein grosser Theil der alkalischen Pflanzenstoffe wurde bekanntlich kurze Zeit nach Entdeckung derselben von *Dumas* und *Pelletier* analytisch untersucht. Wiewohl nun die genannten Chemiker grosse Sorgfalt auf diese Untersuchungen verwandten, so stand doch wohl jetzt zu erwarten, dass eine, mit Benützung aller neuen Erfahrungen und Bereicherungen, welche seit jener Zeit diesem Zweige der analytischen Chemie zum Theile geworden sind, ausgeführte Wiederholung dieser Analysen zu neuen Resultaten führen würde. Herr Professor *Liebig*, dem, wie allgemein bekannt, die organische Analyse viele der wichtigsten Bereicherungen verdankt, hat diese Arbeit unternommen und ist dabei zu ebenso neuen als interessanten Resultaten gelangt *).

Eine summarische Uebersicht dieser Ergebnisse dürfte wohl hier nicht am unrechten Orte seyn.

Alkalische Pflanzenstoffe.

				in 100 Theilen.
Morphin =	2 Aequiv.	Stickstoff	177,036	4,92
	34 „ „	Kohlenstoff	2598,858	72,20
	36 „ „	Wasserstoff	224,632	6,24
	6 „ „	Sauerstoff	600,000	16,64
			3600,526	100,00.

*) *Poggendorff's* Ann. XXI. S. 1 u. 487.

Das krystallisirte Morphin enthält 2 Aequiv. Wasser = 6,33 Procent, welche es beim Erhitzen verliert.

Lufttrockenes, krystallisirtes, schwefelsaures Morphin verliert beim Erhitzen bis 120° C. 9,63 Procent Krystallwasser, zieht es aber schon während des Abwägens aus der Luft wieder an. Es besteht aus:

			Nach dem Versuch. in 100 Theilen.
1 Aequiv.	Morphin	3600,326	75,38
1 „ „	Schwefelsäure . .	501,165	10,33
2 „ „	Hydratwasser . .	224,958	4,66
4 „ „	Krystallwasser . .	249,916	9,63
		4776,365	100,00.

Strychnin	2 Aequiv.	Stickstoff . .	177,036	5,96
	30 „ „	Kohlenstoff .	2293,110	77,21
	32 „ „	Wasserstoff .	199,673	6,72
	3 „ „	Sauerstoff . .	300,000	10,11
			2969,819	100,00.

Durch Erhitzen verlor das krystallisirte Strychnin nichts an Gewicht.

Das schwefelsaure Strychnin bestand nach dem Versuch in 100 Theilen aus:

86,012	Strychnin
13,828	Schwefelsäure
0,160	Verlust
100,000.	

				in 100 Theilen.
Brucin	2 Aequiv.	Stickstoff . .	177,036	5,14
	32 „ „	Kohlenstoff .	2446,000	70,96
	36 „ „	Wasserstoff .	224,632	6,50
	6 „ „	Sauerstoff .	600,000	17,40
			3447,668	100,00.

Das krystallisirte Brucin enthält 6 Aequiv. = 20,23 Procent Wasser, welche es beim Erhitzen bei 100° bis 120° C. verliert. Das lufttrockene, krystallisirte, schwefelsaure Brucin enthält 4 Aequiv. Wasser, wovon es beim Erhitzen bis 100° C. die Hälfte verliert.

				in 100 Theilen.
Cinchonin =	2 Aequiv.	Stickstoff	177,036	9,11
	20 „ „	Kohlenstoff	1528,750	78,67
	22 „ „	Wasserstoff	137,275	7,06
	1 „ „	Sauerstoff	100,000	5,16
			1943,051	100,000.

Das krystallisirte, reine, so wie das krystallisirte, schwefelsaure Cinchonin erlitten beim Erhitzen keinen Gewichtsverlust.

				in 100 Theilen.
Chinin	2 Aequiv.	Stickstoff	177,036	8,62
	20 „ „	Kohlenstoff	1528,750	74,39
	24 „ „	Wasserstoff	149,752	7,25
	2 „ „	Sauerstoff	200,000	9,74
			2055,538	100,00.

Das officinelle schwefelsaure Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

85,83	Chinin
10,00	Schwefelsäure
4,17	Wasser
100,00.	

Aus diesen Resultaten lassen sich übrigens nachstehende wichtige Folgerungen ziehen:

1) Die Fähigkeit der vegetabilischen Basen die Säuren zu neutralisiren, steht im Verhältniss zu dem Stickstoffgehalte dieser Basen;

2) Die verschiedenen Mengen organischer Basen, welche eine gleiche Quantität irgend einer Säure neutralisiren, enthalten ohne Ausnahme eine gleiche Menge Stickstoff;

3) Die vegetabilischen Salzbasen, welche im freien Zustande kein Krystallwasser enthalten, halten auch in ihren Salzen kein Wasser bei 100° zurück;

4) Die vegetabilischen Basen, welche chemisch gebundenes Wasser enthalten, lassen diesen Wassergehalt theilweis auch in ihren Salzen wiederfinden.

Indifferente Pflanzenstoffe.

Narkotin	Kohlenstoff	65,00
	Stickstoff	2,51
	Wasserstoff	5,50
	Sauerstoff	26,99
		100,00.

Columbin =	Kohlenstoff . . .	66,36
	Wasserstoff . . .	6,17
	Sauerstoff	27,47
		100,00.

Dieser Stoff ist bekanntlich von *Wittstock* in der Columbowurzel entdeckt worden, und wird am leichtesten erhalten, wenn man einen Auszug dieser Wurzel mit Aether der Selbstverdunstung überlässt *).

Asparagin =	Stickstoff . . .	19,95674
	Kohlenstoff . .	38,01875
	Wasserstoff . . .	6,26444
	Sauerstoff . . .	35,76007
		100,00000.

Diese Analyse wurde von *Kodweiss* mit dem neuen *Liebig*'schen Apparat ausgeführt **). Das krystallisirte Asparagin enthielt 13,24 Procent Wasser.

Salicin =	Kohlenstoff	55,49
	Wasserstoff	6,38
	Sauerstoff	38,13
		100,00.

Die Herren *Pelouze* und *J. Gay-Lussac*, deren frühere, von obigen Resultaten abweichende, Analyse des Salicins bereits im Jahrb. B. XXX. S. 466 mitgetheilt wurde, haben dieselbe mit dem Apparat und unter den Augen des Hrn. Prof. *Liebig* wiederholt, und vorstehende, mit *Liebig's* eigener Analyse übereinstimmende, Resultate erhalten ***).

*) *Poggendorff's* Ann. XIX. 298.

**) *Geiger's* Magaz. XXXV. 42. (Vgl. auch N. Jahrb. B. I. S. 327.)

***) *Ann. de Ch. et de Ph.* XXXXVIII. 111.

Pseudoërythrin *) =	Kohlenstoff	. . . .	60,810
	Wasserstoff	. . . .	6,334
	Sauerstoff	. . . .	32,856
			100,000.

Das Naphthalin, über dessen Entstehungsweise und Bildung Herr Dr. *Reichenbach* so interessante Beobachtungen in diesem N. Jahrb. B. 1. S. 175 (1831.) niedergelegt hat, ist ganz neuerdings (*Poggend.* Ann. XXIII. S. 302.) von Herrn Dr. *Oppermann*, in dem Laboratorium des Herrn Prof. *Liebig*, einer wiederholten Analyse unterworfen worden. Die Resultate ergaben:

3 Aequiv. Kohlenstoff	. . . .	229,311	94,84
2 „ „ Wasserstoff	. . . .	12,479	5,16
		241,790	100,00.

Organische Säuren.

				Nach dem Versuch. in 100 Theilen.
Roccellsäure **) =	16 Aequiv.	Kohlenstoff	1222,992	67,940
	32 „ „	Wasserstoff	199,673	10,756
	4 „ „	Sauerstoff	400,000	21,372
			1822,665	100,068.

Nach Herrn Prof. *Liebig* dürften möglicher Weise 17 Aequiv. Kohlenstoff statt 16 anzunehmen seyn.

Caincasäure =	Kohlenstoff	. . .	57,38
	Wasserstoff	. . .	7,48
	Sauerstoff	. . .	35,14
			100,00.

Die krystallisirte Säure verlor bei 100° C. 9 Procent Wasser. Wegen zu geringer Menge war es nicht möglich das M. G. zu bestimmen.

					in 100 Theilen.
Chinasäure =	15 Aequiv.	Kohlenstoff	.	1156,56	46,12
	24 „ „	Wasserstoff	.	149,75	5,82
	12 „ „	Sauerstoff	.	1200,00	47,89
				2506,31	99,83.

*) Vgl. Jahrb. XXIX. 341.

**) Vgl. Jahrb. XXIX. 347.

Allantoissäure	29,51	Stickstoff
	31,87	Kohlenstoff
	3,89	Wasserstoff
	34,73	Sauerstoff
	100,00.	

				in 100 Theilen.
Camphersäure =	10 Aequiv.	Kohlenstoff	764,370	56,29
	15 „ „	Wasserstoff	93,597	6,89
	5 „ „	Sauerstoff	500,000	36,82
			1357,967	100,00.

Den Campher selbst fand Herr Prof. *Liebig* zusammengesetzt aus

81,763	Kohlenstoff	=	12 Aequiv.
9,702	Wasserstoff	=	18 „ „
8,535	Sauerstoff	=	1 „ „
100,000			

oder 6 (2 C + 3 H) + O.

„Wenn man nun," fährt der Herr Verfasser fort, „die Zusammensetzung der Camphersäure durch die Formel 5 (2 C + 3 H) + 5 O ausdrückt, so entsteht sie aus Campher, indem dieser Atom für Atom 5 Atome Sauerstoff aufnimmt, aber aus 5 Atomen Campher entstehen in diesem Falle 6 Atome Camphersäure. Der Campher verhält sich demnach wie ein einfacher Körper, und dieses merkwürdige Verhalten findet sich bei keinem andern organischen Körper, wenn man die Bildung des gefärbten Indigs aus dem ungefärbten hier ausnimmt; eine gewisse Lagerung der Theilchen scheint hier die Ursache zu seyn, dass die Verwandtschaft der einzelnen Elemente zum Sauerstoff untergeordnet ist der Verwandtschaft der Verbindung." *)

*) *Poggendorff's* Ann. XX. 41.

Wasserstoffverbindungen.

1. *Ueber den Wasserstoffschwefel*,

von

Thénard *)

(gelesen in der Akademie der Wissenschaften den 5. Dec. 1831.)

Als ich das Wasserstoffhyperoxyd entdeckt hatte, jenen darum so höchst merkwürdigen Körper, weil er durch viele andere Körper zerlegt wird, ohne dass diese sich irgend einen seiner Bestandtheile aneignen, konnte ich leicht voraussehen, dass derselbe der Typus einer Reihe von Zusammensetzungen werden müsse, von denen bis dahin noch keine Analoga bekannt waren, und welche in der Chemie einen ganz neuen Zweig bilden würden.

Gegenwärtig will ich suchen darzuthun, dass diese Ansichten durch die Erfahrung realisirt zu werden anfangen. Der Wasserstoffschwefel, welchen ich als Beweiss für diese Behauptung aufstellen werde, vereinigt alle hierzu erforderlichen Eigenschaften in einem Grade, welcher nichts zu wünschen übrig lässt und auch die eigensinnigsten Gemüther überzeugen muss.

Diese Verbindung, welche von *Scheele* zuerst dargestellt und dann von *Berthollet* untersucht wurde, ist eine Flüssigkeit, worüber noch wenige Beobachtungen angestellt worden sind. Man weiss nur, dass sie eine gelbliche Farbe besitzt, dass sie dichter als Wasser, darin unauflöslich und von öliger Consistenz ist; ferner dass sie schon bei gewöhnlicher, noch mehr aber bei erhöheter Temperatur eine frei-

*) Aus den *Ann. de Chim. et de Phys.* (Septbr. 1831.) T. XLVIII. S. 79—86 übersetzt von *Duflos*.

willige Zersetzung erleidet; dass die alkalischen Schwefelmetalle ebenfalls deren Zersetzung herbeiführen, während im Gegentheile Säuren derselben Beständigkeit verleihen; endlich dass man sie erhält durch Eingiessen von hydrothionigsaurem Kali in überschüssige verdünnte Salzsäure, aber nicht umgekehrt.

Von allem dem absehend, was bis jetzt über diesen Körper gesagt worden, will ich gegenwärtig die Haupteigenschaften desselben beschreiben.

Der Wasserstoffschwefel ist in gewöhnlicher Temperatur stets flüssig. Seine Farbe ist gelb, zuweilen in grünlichbraun übergehend. Auf die Zunge gebracht, bleicht er dieselbe, wie das Wasserstoffhyperoxyd, und verursacht ein unerträglich brennendes Gefühl. Einige Tropfen davon auf den blosen Arm gegossen, entfärben endlich die Haut und greifen sie an. Er zerstört leicht die Farbe des Lackmus, und zwar augenblicklich, wenn man, nachdem das hydrothionigsaure Kali in die Salzsäure eingegossen worden ist, das blaue Papier in die Flüssigkeit taucht, worin sich der Wasserstoffschwefel suspendirt befindet. Seine Consistenz ist verschieden, bald hat er die Flüssigkeit eines aetherischen, bald die eines fetten Oeles; welcher Umstand, aller Wahrscheinlichkeit nach, von dessen verschiedenem Gehalt an Schwefel und Schwefelwasserstoff abhängt.

Ebenso abweichend muss auch seine Dichtigkeit seyn; bei einem eben nicht besonders flüssigen Hydrür fand ich sie = 1,769. Sein Geruch ist eigenthümlich und unangenehm; er giebt sich auf eine empfindliche Weise zu erkennen, aber nur in dem Augenblicke, wo man die Verbindung eben bereitet hat und die überstehende Flüssigkeit abgiesst; dann greift er die Augen schmerzhaft an, und ist wahrscheinlich reich an Schwefelwasserstoff.

Er erstarrt noch nicht bei einer Kälte von — 20°. Die Hitze des kochenden Wassers zersetzt ihn schnell, die Zersetzung beginnt sogar schon zwischen 60° und 70°. In allen diesen Fällen giebt die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff aus und Schwefel bleibt zurück.

Sich selbst überlassen erleidet der Wasserstoffschwefel, wenn er rein ist, eine allmälige Zersetzung: es entweichen von Zeit zu Zeit Gasblasen und es bleibt endlich nur Schwefel zurück, welcher anfänglich weich ist, zuletzt aber starr wird.

Die Luft übt unter gewöhnlichen Umständen keine Wirkung darauf aus; aber er entzündet sich bei Annäherung einer brennenden Kerze. Der Wasserstoff erzeugt Wasser, der Schwefel schwefelige Säure.

Fein zertheilte Kohle bringt darin Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas hervor.

Platin, Gold, Iridium und mehrere andere Metalle verursachen, in Pulverform angewandt, eine ähnliche Gasentwickelung. Sollten sie sich wohl mit dem Schwefel verbinden? Diess ist nicht wahrscheinlich.

Auch mehrere Oxyde besitzen diese Eigenschaft, und zwar einige in einem solchen Grade, dass sogleich ein lebhaftes Aufbrausen Statt findet. So das Manganhyperoxyd, die Talk- und Kieselerde und ganz besonders gepulverte Bruchstücke von Baryt, Strontian, Kalk, Kali und Natron. Was aber noch ausserordentlicher erscheinen wird, ist der Umstand, dass Kali und Natron auch in Auflösung angewandt dieselben Erscheinungen erzeugen. Die Gasentwickelung ist sogar so lebhaft, dass die umgeschüttelte Flüssigkeit gleichsam wie ins Kochen geräth. Ammoniak übt eine ähnliche Gegenwirkung aus.

Ich durfte nicht unterlassen, das Verhalten der leicht desoxydirbaren Oxyde zu prüfen. Sie wirken augenblicklich; Reduction des Oxydes, Wassererzeugung und Erglühen sind die Erfolge. So verhielten sich wenigstens Silberoxyd, Goldoxyd u. s. w.

Die Schwefelmetalle bieten nicht minder bemerkenswerthe Erscheinungen dar, als die vorhergehenden Körper. Die Wirkung Aller geht darauf hin, die Verbindung zu zerlegen und Schwefelwasserstoff zu entbinden. Das Aufbrausen ist sehr merklich mit dem gepulverten Schwefelblei, sehr lebhaft mit dem Kermes und dem Goldschwefel, und noch lebhafter mit den gepulverten alkalischen Sul-

phuriden. Ein bemerkenswerther Umstand ist noch der, dass auch mit den aufgelösten alkalischen Hypersulphuriden ein bedeutendes Aufbrausen stattfindet, wobei gleichzeitig mit der Gasentwickelung auch Schwefel gefällt wird.

Zucker, Stärke, Faserstoff, Muskelfleisch üben ebenfalls eine Gegenwirkung auf den Wasserstoffschwefel aus. Sie geht zwar nur langsam vor sich, ist aber gleichwohl ausgezeichneter mit animalischen, als mit vegetabilischen Stoffen; auch kann man, bei Anwendung der ersteren, genug Schwefelwasserstoff sammeln, um ihn durch Alkalien prüfen zu können.

Mit Wasser geschüttelt, wird der Wasserstoffschwefel nicht merklich aufgelöst. Vermuthlich wird er zum Theile zersetzt, denn das Wasser nimmt Schwefelwasserstoff auf und wird milchigt. In ähnlicher Weise wirkt wahrscheinlich auch der Alkohol.

Aether löst die Flüssigkeit anfänglich auf, setzt aber bald eine Menge weisser, nadelförmiger Krystalle ab, welche nach ihrem schnellen Austrocknen an der Luft, wobei sie gelb werden, zu urtheilen, reiner Schwefel zu seyn scheinen. Was geht hier vor? Diess werde ich später untersuchen und mittheilen.

Die Säuren endlich, weit entfernt, den Wasserstoffschwefel zu zerlegen, ertheilen ihm vielmehr Beständigkeit, und üben eine, der der Kohle, der Metalle, der Oxyde und der Sulphuride ganz entgegengesetzte Wirkung darauf aus. Ist der Wasserstoffschwefel rein, so verändert er sich in derselben Weise, wie das Wasserstoffhyperoxyd. Steht er mit einigen Tropfen gesäuerten Wassers in Berührung, so erhält er sich sehr lange. Sogar das Manganhyperoxyd, welches ihn sehr leicht zersetzt, ist unter dem Einflusse von Säuren wirkungslos.

Wiewohl die Darstellung des Wasserstoffschwefels hinlänglich bekannt war, so musste sie mir doch zu neuen Forschungen und Beobachtungen Anlass geben. Es ist allerdings schon lange bekannt, dass man, um den Wasserstoffschwefel zu bereiten, das hydrothionigsaure Kali in überschüssige verdünnte Salzsäure giessen muss, und nicht

umgekehrt. Man war aber weit entfernt die Ursache hiervon zu erkennen, man glaubte, dass in letzterm Falle das Sulphurid sich den Schwefelwasserstoff aneigne. Dem ist aber nicht so, sondern das Sulphurid ist die Ursache der augenblicklichen, unter Entwickelung von Gas und Fällung von Schwefel vor sich gehenden, Zersetzung des Hydrürs.

Sämmtliche hydrothionigsaure Verbindungen und fast alle Säuren sind zur Bereitung des Wasserstoffschwefels geeignet. Ich wende vorzugsweise die mit dem doppelten Gewichte Wassers verdünnte Salzsäure des Handels und den, durch Kochen von Kalk und überschüssigem Schwefel mit Wasser erhaltenen, hydrothionigsauren Kalk an. Man giesst die Säure in einen grossen Trichter, dessen Röhre mit einem Pfropfen verschlossen seyn muss, und fügt dann, unter stetem Umrühren, das Sulphurid allmälig hinzu; bald sieht man den Wasserstoffschwefel sich zu Boden setzen, dessen sich zuerst abscheidender Antheil flüssiger ist, als der, welcher sich zuletzt absondert. Nichts ist leichter als diese Producte von einander zu trennen und abgesondert zu sammeln.

Während dieser Operation findet Ablagerung von Schwefel ohne merkliche Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas Statt. Ich habe mich hiervon überzeugt, indem ich in einer tubulirten Retorte operirte, an deren Hals ein gekrümmtes Rohr angebracht war, welches unter einer, mit Quecksilber gefüllten, Proberöhre ausmündete. Da sich nun in der hydrothionigsauren Verbindung 1 Atom Schwefelwasserstoff und 4 Atome Schwefel befinden, so müsste, dem Anscheine nach, der Wasserstoffschwefel mindestens dieses Verhältniss Schwefelwasserstoff enthalten. Diess ist aber nicht der Fall, wenigstens habe ich in allen bis dahin ausgeführten Analysen mehr wie 4 Atome Schwefel auf 1 Atom Schwefelwasserstoff gefunden. Ich nehme mir vor, der Ursache dieses Umstandes nachzuforschen; ich vermuthe, dass er in der theilweisen Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch die unterschwefelige Säure im Augenblicke der Scheidung des Wasserstoffschwefels seinen Grund haben dürfte. Vielleicht wird es mir gelingen, ein Was-

serstoffbisulphurid darzustellen, welches möglicher Weise der Körper seyn könnte, von dem die Augen schmerzhaft afficirt werden, und dessen Geruch so empfindlich ist.

Was mir aber bis dahin erwiesen scheint, ist die abweichende Zusammensetzung des Wasserstoffschwefels, und das Nichteingehen der, zu seiner Darstellung angewandten, Säure in diese Zusammensetzung. Der erste, welchen ich analysirte, schien mir aus 8 Atomen Schwefel und 1 Atom Schwefelwasserstoff gebildet zu seyn. Ein anderer, von flüssigerer Art, schien nur 6 Atome Schwefel zu enthalten. Um zu diesen Resultaten zu gelangen, versuchte ich anfänglich ein gegebenes Gewicht der Verbindung in einer Glasröhre zu erhitzen und das Gas über Quecksilber zu sammeln. Die Analyse ist leicht zu leiten. Man hat die Gasentwickelung in seiner Gewalt und der Schwefel bleibt in der Röhre zurück; aber wie man auch die Sache anstelle, stets wird etwas von der Flüssigkeit mit fortgeführt, und die summirten Gewichte des Schwefels und des Schwefelwasserstoffs entsprechen nicht völlig dem Gewichte der in Arbeit genommenen Flüssigkeit.

Dieser Uebelstand veranlasste mich, die angegebene Verfahrungsweise aufzugeben. Ich wandte eine andere an, welche alle wünschenswerthe Genauigkeit einschliesst. Man wiegt den Wasserstoffschwefel in einer Glasblase (*ampoule*), bringt diese dann unter eine, mit Quecksilber gefüllte, Proberöhre und erwärmt letztere mittelst eines aus Eisendrath verfertigten kreisförmigen Kohlenbeckens. Die Glasblase zerplatzt, und bald darauf ist die Zersetzung vollständig vor sich gegangen; man hat nur noch nöthig das Gas, welches immer nur reines Schwefelwasserstoffgas ist, zu messen, dessen Gewicht zu bestimmen und von dem Gewichte des analysirten Hydrürs abzuziehen, um daraus auf die Menge des Schwefels zu schliessen; die einzige Vorsichtsmassregel, welche man dabei zu nehmen nöthig hat, besteht darin, dass man die Wände der Blase mit gesäuertem Wasser etwas befeuchtet, wie man dieses auch thun muss, wenn man die Dichtigkeit des Wasserstoffschwefels bestimmen will. Mit Hülfe dieses Mittels wird jeder Zersetzung

vorgebeugt, während im Gegentheile, wenn die Verbindung rein angewandt wird, Gasblasen sich von Zeit zu Zeit entwickeln und die Operation dadurch schwierig und ungenau werde. Es dürfte wohl unnöthig seyn zu bemerken, dass die sehr kleine Menge des hinzugesetzten gesäuerten Wassers in Rechnung gebracht wird.

Diess sind die wichtigsten Beobaehtungen, welche ich bis jetzt über den Wasserstoffschwefel angestellt habe; sie beurkunden, meines Erachtens, in augenscheinlicher Weise die im Eingange zu dieser Abhandlung berührte vollkommene Analogie zwischen dieser eigenthümlichen Zusammensetzung und dem Wasserstoffhyperoxyd. Ausserdem ist es aber noch leicht darzuthun, dass beide unter dasselbe Gesetz gehören. In der That, wenn der Wasserstoffschwefel mit Kali- und Natronlösungen eine starke Entwickelung von Schwefelwasserstoff hervorbringt, so geschieht diess nicht unmittelbar, sondern die Wirkung ist secundär. Es bildet sich zuerst ein hydrothionigsaures Salz, und dieses bringt nun die Zersetzung des Wasserstoffschwefels zu Wege. Selbst wenn das Alkali im Ueberschusse vorhanden wäre, so würde dennoch die Gasentwickelung eintreten, indem, der Unlöslichkeit des Wasserstoffschwefels im Wasser wegen, keine unmittelbare Berührung, folglich höchstens eine Zertheilung dieses Hydrürs in kleine Massen stattfinden könnte, welche letztere dann dem zersetzenden Einflusse der alkalischen Sulfuride unterworfen seyn würden.

Unfehlbar wird man noch andere Körper entdecken, welche die, gegenwärtig aus dem Wasserstoffhyperoxyd und dem Wasserstoffschwefel bestehende, Gruppe vergrössern werden. Es wird angemessen seyn, nachzuforschen, ob Iod, Brom, Chlor, Fluor und Selen, welche zum grössten Theile dem Sauerstoffe näher stehen als der Schwefel, nicht fähig seyn sollten, Verbindungen dieser Art einzugehen. Ich beschäftige mich mit diesen Untersuchungen, und werde mich beeilen, dieselben der Akademie mitzutheilen, Falls sie mir neue und ihrer Aufmerksamkeit werthe Resultate darbieten sollten.

2. *Ueber Darstellung und Verhalten des hydrobromsauren und hydroiodinsauren Phosphorwasserstoff's,*

von

Sérullas *).

Bei der Untersuchung, welche ich über die Eigenschaften des Bromsiliciums anstellte **), hatte ich Gelegenheit, beim Zusammenbringen dieses Bromürs mit Phosphorwasserstoff, die Erzeugung einer krystallinischen Substanz zu beobachten, welche ich anfänglich für eine Zusammensetzung aus Bromsilicium und Phosphorwasserstoff hielt, ähnlich jener Verbindung aus Chloraluminium und Schwefelwasserstoff, welche uns Herr *Wöhler* in seiner schönen Arbeit über das Aluminium kennen gelehrt hat; ich bemerkte indess bald, dass die Kieselerde, welche sich bei der Zersetzung dieser Substanz durch Wasser absetzte, den undurchsichtigen Krystallen nur zufälliger Weise beigemengt war, und dass die durchsichtigen nichts davon enthielten.

Lässt man Bromsilicium in eine Glocke treten, welche sich über Quecksilber befindet und worin trockenes Phosphorwasserstoffgas, gleichviel im Minimum oder Maximum des Phosphorgehaltes, enthalten ist, so findet keine Einwirkung Statt; der Zutritt einer geringen Menge Wassers bewirkt aber, durch Erzeugung von Bromwasserstoff, dass sich binnen einigen Stunden die oberen Wände der Glocke mit ziemlich voluminösen Gruppen von kubischen, theils durchsichtigen theils undurchsichtigen Krystallen bedecken. Das Volum des Phosphorwasserstoffgases erleidet hierbei eine Verminderung.

Dem Zutritte der Luft ausgesetzt, ziehen die Krystalle Feuchtigkeit an; in Wasser geworfen, bringen sie ein lebhaftes Aufwallen hervor, welches durch die Entwicke-

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* XXXXVIII. S. 91 ff. übers. von *Ad. Duflos.*

**) S. das folgende Heft.

lung des Phosphorwasserstoffgases, das sich mit Hülfe einer Kerze entzünden lässt, verursacht wird.

Diese Zusammensetzung ist ganz derjenigen aus Iodwasserstoff und Phosphorwasserstoff ähnlich, welche von *Dulong* entdeckt und von *Houton Labillardière* näher untersucht worden ist. Sie kann auch in derselben Weise, durch gleichzeitiges Einbringen der Gase in eine Röhre, hervorgebracht werden.

Vergebliche Versuche sind gemacht worden, um den Phosphorwasserstoff mit irgend einer andern Säure zu verbinden, sogar mit der Chlorwasserstoffsäure, deren bis dahin ausnahmlose Analogie mit der Iodwasserstoffsäure keinen Zweifel über die Möglichkeit einer solchen Zusammensetzung zu gestatten schien. Die neue Beobachtung wird also in dieser Beziehung ein gewisses Interesse haben, da sie uns, rücksichtlich des hydrobromsauren und hydroiodsauren Phosphorwasserstoffs, eine Abweichung des Chlors kennen lehrt, und an eine andere Abweichung des Broms, den Iod- und Chlorstickstoff betreffend, erinnert. Die Versuche zur Erzeugung von Bromstickstoff einerseits, und von hydrochlorsaurem Phosphorwasserstoff andererseits sind unter den günstigsten und verschiedenartigsten Umständen ohne Erfolg wiederholt worden, wodurch wohl die Meinung erweckt werden kann, dass diese beiden Verbindungen unmöglich sind.

Sobald man einige Tropfen Bromsilicium unter eine Glocke, worin Phosphorwasserstoffgas im Maximum befindlich ist, treten lässt, so verliert dieses sogleich die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden; gleichwohl muss man bei der Darstellung des hydrobromsauren Phosphorwasserstoffes durch unmittelbares Zusammenbringen von Hydrobromsäure und Phosphorwasserstoffgas im Minimum in einer über Quecksilber befindliche Glocke, darauf Acht haben, nach Erzeugung der Krystalle das rückständige Phosphorwasserstoffgas im Minimum nur Blase für Blase in die Luft entweichen zu lassen; denn erhebt man Gegentheils die Glocke auf einmal, so entzündet sich das Gas, wahrscheinlich in Folge der, bei der Berührung

mit der Luft eintretenden, Wärmeentwickelung, da hier von einer Verminderung des Druckes, welche allerdings eine hinreichende Ursache seyn würde, nicht die Rede seyn kann. Die Krystalle haften sehr fest an den Wänden der Glocke oder der Röhre, worin sie sich gebildet haben; man macht sie mittelst eines Metallstabes los, und bringt sie in ein, mit einem eingeriebenen Stöpsel versehenes, Glas, worin sie sich vollkommen gut erhalten.

Behufs der Anstellung einiger vergleichenden Versuche mit dem hydrobromsauren und dem hydroiodsauren Phosphorwasserstoffe, musste ich mir eine gewisse Menge von dem einen und dem andern bereiten. Das leichteste und am wenigsten kostspielige Verfahren, um die letztere Verbindung (denn bei der erstern ist es nicht anwendbar) zu bereiten, besteht aber darin, dass man in derselben Weise verfährt, wie bei der Darstellung der Hydroiodsäure aus Iodphosphor, nur mit andern Verhältnissen. Es ist also nur eine Nutzanwendung einer schon seit längerer Zeit gemachten Beobachtung, dass sich dieser Körper in mehr oder minder grosser Menge erzeugt, je nach den zur Bereitung der Iodwasserstoffsäure angewandten Verhältnissen von Iod und Phosphor.

Man bringt in eine kleine Retorte, durch den Tubulus, ein Gemenge von vier Theilen Iod und einem Theile Phosphor mit gröblich gestossenem Glas ein. Man befeuchtet das Ganze mit einer, das halbe Gewicht des Phosphors etwas übersteigenden, Menge Wassers (etwa auf 60 Grm. Iod und 15 Grm. Phosphor 8 bis 9 Grm. Wasser) und verbindet schnell den Hals der Retorte, mittelst eines Pfropfens, mit einer ziemlich weiten und engen Röhre, welche man durch Umschlagen eines nassen Tuches kalt erhält.

Die Bildung des hydroiodsauren Phosphorwasserstoffes beginnt unmittelbar, der obere Theil der Retorte wird ganz davon überzogen. Man erwärmt die Retorte gelind unterhalb, und treibt mittelst einer glühenden Kohle die, im obern Theile derselben festsitzenden, Krystalle in den Vorstoss über. Dass überschüssige hydroiodsaure Gas

entweicht, und der hydroiodsaure Phosphorwasserstoff verdichtet sich an den Wänden der Röhre in Form von sehr harten, krystallinischen Krusten, welche man mit Hülfe eines etwas scharfen Metallstabes leicht ablösen kann. Um das Präparat vollkommen weiss zu erhalten, unterwirft man es einer zweiten Sublimation in derselben Vorrichtung.

An dem einen Ende der Röhre, worin der hydroiodsaure Phosphorwasserstoff krystallisirt, muss eine andere gebogene Röhre von kleinem Durchmesser angebracht seyn, welche in etwas Wasser taucht, um die überschüssige Hydroiodsäure aufzufangen und benützen zu können. Man muss aber wohl Acht geben, dass kein Zurücksteigen stattfinde, und die Röhre von Zeit zu Zeit aus dem Wasser ziehen, sobald diess zu befürchten steht.

Von den oben angegebenen Mengen erhält man stets 12 bis 15 Grm. wohl krystallisirten hydroiodsauren Phosphorwasserstoff.

Es muss bemerkt werden, dass ein kleiner Ueberschuss von Wasser *), welcher sich in dem Gemeng aus Iod und Phosphor befinden könnte, den Gang der Operation nicht beeinträchtigt; zwar vermindert dieses Wasser die Menge des hydroiodsauren Phosphorwasserstoffs ein wenig, ist es aber einmal mit Hydroiodsäure gesättigt, so hindert es die Abscheidung jenes Productes weiter nicht.

In der That wenn man hydroiodsauren Phosphorwasserstoff mit sehr wenigem Wasser mischt, so tritt bald der Punct ein, wo die Flüssigkeit, welche nun nichts weiter als concentrirte Hydroiodsäure ist, zersetzend einzuwirken aufhört, und man kann dann jede beliebige Menge hydroiodsauren Phosphorwasserstoffs zusetzen, ohne dass er weiter Zerlegung erleidet. Erhitzt man dieses Gemenge vorsichtig in einer Retorte, woran eine Vorstossröhre anlutirt ist,

*) Bei Anwendung von 9 Grm. Wasser auf die angegebenen Mengen ist der Wasserstoffgehalt dieses Wassers mehr als hinreichend, um Jod- und Phosphorwasserstoff zu erzeugen. Nach einer annähernden Rechnung sind etwas weniger als 8 Grm. Wasser erforderlich.

welche selbst in ein Haarröhrchen endigt, wie diess bei jedesmaliger Destillation dieses Körpers stattfinden muss, so sieht man den hydroiodsauren Phosphorwasserstoff unter Aufwallen in der Flüssigkeit aufsteigen, und an den Wänden der Röhre krystallisiren. Man begreift wohl, dass die Hydroiodsäure, welche erst bei + 128° siedet, den bei ziemlich gelinder Wärme zu verflüchtigenden hydroiodsauren Phosphorwasserstoff vollständig entweichen lässt, ohne ihm zu folgen. E sist diess sogar ein Mittel, diesen Körper sehr weiss und schön krystallisirt zu erhalten, dass man ihn in dieser Weise mit einigen Tropfen Wasser sublimirt, welches dann als sehr concentrirte Säure in der Retorte zurückbleibt. Auch überzieht sich am Ende jeder Operation der Retortenhals mit einer Menge von ziemlich grossen kubischen Krystallen, welche mit Hydroiodsäure durchdrungen sind, was daher rührt, dass gegen Ende, um alles überzutreiben, die Erwärmung etwas gesteigert wird; durch eine neue Sublimation bei gelinder Wärme, werden sie von dieser Säure befreiet.

Obgleich der hydroiodsaure Phosphorwasserstoff in Betreff seiner Haupteigenschaften bereits erforscht worden ist, so habe ich denselben doch einigen Versuchen unterworfen, und Resultate erhalten, deren Mittheilung mir nicht unnütz erscheint, wiewohl sie allerdings vorhergesehen werden konnten.

Die Darstellungsweise des hydroiodsauren Phosphorwasserstoffs ist so leicht auszuführen, dass man sich darin einen Vorrath, von sehr reinem und zu Untersuchungen sehr geeigneten Phosphorwasserstoffgas im Minimum und von concentrirter Hydroiodsäure, in fester Form halten kann. Es reicht hin, denselben entweder unter Quecksilber oder unter Wasser zu zersetzen, je nach der Absicht, welche man dabei hat. Im ersten Falle pulvert man ihn schnell, füllt eine kleine Röhre damit genau voll, hält diese mit den Finger zu und bringt sie unter eine, mit Quecksilber angefüllte, Röhre, worin man dann einige Tropfen Wasser aufsteigen lässt; im zweiten Falle bringt man das

volle Röhrchen geradezu unter die mit Wasser angefüllte Glocke.

Der hydroiodsaure Phosphorwasserstoff wird durch die höchste Temperatur nicht zerlegt. Ich habe ihn dampfförmig in eine glühende Röhre, worin sich Borax im Flusse befand, treten lassen, ohne dass letzterer eine bemerkliche Veränderung erlitt; auch krystallisirte der hydroiodsaure Phosphorwasserstoff unverändert in einem, am andern Ende der Röhre angebrachten und kalt erhaltenen, Recipienten. Sein Dampf entzündet sich bei Annäherung eines glühenden Körpers.

Wird hydroiodsaurer Phosphorwasserstoff mit starkem Alkohol erhitzt, so entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas und es bleibt Jodäther zurück, welchen man durch Zusatz von Wasser niederschlägt.

Wirft man, bei gewöhnlicher Temperatur, gepulvertes salpetersaures Silberoxyd oder bloses Silberoxyd auf hydroiodsauren Phosphorwasserstoff, welcher sich in einer Röhre befindet, so tritt eine lebhafte Einwirkung und starke Wärmeentwickelung ein; mit dem salpetersauren Salz entsteht Jodsilber und phosphorsaures Silberoxyd; mit dem Oxyd entsteht Wasser und Jodsilber, und es entweicht Phosphorwasserstoffgas, welches sich entzündet.

Salpeter-, Chlor-, Brom- und Jodsäure, ebenso chlor-, brom- und iodsaures Kali üben eine sehr lebhafte Gegenwirkung aus, wenn sie mit hydroiodsaurem Phosphorwasserstoff in Berührung gebracht werden, sogar bei gewöhnlicher Temperatur; es findet Entflammung Statt. Der Salpeter wirkt nur langsam, unter Beihülfe von Wärme, ebenso die Ueberchlorsäure und das überchlorsaure Kali.

Erhitzt man ein zerriebenes Gemenge von Cyanquecksilber mit hydroiodsaurem Phosphorwasserstoff in einer Röhre, so wird rothes Jodquecksilber erzeugt, und Cyanwasserstoffsäure entweicht gleichzeitig mit Phosphorwasserstoff, jedoch ausser Verbindung mit einander. Mit Cyankalium findet dieselbe Gegenwirkung Statt, es wird Jodkalium und Blausäure erzeugt, und Phosphorwasserstoff-

gas in Freiheit gesetzt. Mit den Quecksilberchloriden entstehen Quecksilberiodide und Chlorwasserstoffsäure, und Phosphorwasserstoff wird frei.

Mit den Quecksilberbromiden genau gemischt und erhitzt, werden Quecksilberiodide und hydrobromsaurer Phosphorwasserstoff erzeugt, welcher mit einer ziemlich beträchtlichen Menge unzersetzten hydroiodsauren Phosphorwasserstoffs gemengt ist. Gleichzeitig entweichen auch Hydrobromsäure und Phosphorwasserstoffgas im Maximum, welches sich an der Luft entzündet, nachdem es durch das Wasser, worin die Röhre taucht, durchgegangen ist.

Concentrirte Schwefelsäure wird vom hydroiodsauren Phosphorwasserstoff augenblicklich zersetzt. Unter den entwickelten Gasen unterscheidet man sehr deutlich Schwefelwasserstoffgas und schwefelige Säure, welche durch eine nachfolgende und ziemlich schnell eintretende gegenseitige Zersetzung, die Erzeugung eines, aus Jod, Schwefel und Phosphor bestehenden, in Wasser zum grösseren Theile löslichen, Niederschlages veranlassen. Die Flüssigkeit enthält nun den Ueberschuss der Schwefelsäure, eine Phosphorsäure und Hydroiodsäure, welche letztere, wenn man die Flüssigkeit concentrirt, durch die Schwefelsäure, unter Abscheidung von Jod, zersetzt wird.

Der neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff wird vom hydroiodsauren Phosphorwasserstoff ebenfalls zerlegt, und zwar ziemlich schnell bei Anwendung von Wärme; bei gewöhnlicher Temperatur dauert es aber wohl einen bis zwei Tage, jenachdem man das Gefäss, worin das Gemeng enthalten ist, mehr oder minder oft umschüttelt. Wenn der hydroiodsaure Phosphorwasserstoff im Ueberschusse vorhanden ist, so erfolgt unter beiden Umständen eine vollständige Zerlegung der Schwefelsäure in Schwefelwasserstoff, phosphorige Säure und Hydroiodäther, welchen man durch einen Zusatz von Wasser abscheidet.

Während dieses Versuches geht die, Anfangs langsame, Zersetzung des hydroiodsauren Phosphorwasserstoffs in dem Maasse rascher vor sich, als die Schwefelsäure selbst

zerlegt wird; deren Hydratwasser sich dabei ausscheidet und seine natürliche Gegenwirkung auf das hydroiodsaure Phosphorwasserstoff ausübt.

Der Hydroiodäther, welcher sich bei dieser Gelegenheit bildet, hält das süsse Weinöl in Auflösung und entlässt es nur bei einer anhaltenden Erwärmung mit einer Lösung von kaustischem Kali, wobei er dann nur Iod zurückbehält. Ich glaube kaum, dass diese Verbindung einen eigenthümlichen Iod-Kohlenwasserstoff enthalten dürfte.

Wenn man einen Strom Phosphorwasserstoffgases im Maximum durch concentrirte Schwefelsäure leitet, so wird dieses Gas in ziemlich beträchtlicher Menge absorbirt; auf einmal und binnen sehr kurzer Zeit tritt aber eine lebhafte Gegenwirkung ein, die Säure, welche während der Absorption durchsichtig war, trübt sich, es offenbart sich ein sehr starker Geruch nach Schwefelwasserstoff, dem der Geruch nach schwefeliger Säure beigemischt ist, und Schwefel und Phosphor lagern sich ab. Ich führe diesen, bereits früher angestellten, Versuch hier von Neuem an, weil man die bedeutende Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, die dabei stattfindet, nicht erwähnt hat.

Die krystallisirbare Essigsäure erleidet, beim Erhitzen mit hydroiodsaurem Phosphorwasserstoffe, keine merkliche Zerlegung; letzterer verflüchtigt sich.

Zur Mineralogie und analytischen Chemie.

---

1. *Ueber das Titaneisen von Gastein (Kibdelophan)*,

vom

Professor Dr. *Fr. von Kobell.*

Das Titaneisen von Gastein ist zuerst von *Mohs* als eine eigene Species bestimmt worden. Als Stammform hat

er ein Rhomboëder von 85° 59′ angenommen und es ist daher dieses Mineral mit dem Rotheisenerz isomorph.

Nach der Deutung, welche *G. Rose* den *Kupffer*'schen Messungen des Ilmenits giebt, ist auch dieser mit dem Titaneisen von Gastein isomorph und wahrscheinlich sind es auch einige schwedische Arten von Titaneisen; der Crichtonit hat zwar ein spitzeres Rhomboëder, nämlich von 61° 29′, er schliesst sich aber dennoch an die vorigen Verbindungen sehr nahe an, da dieses Rhomboëder unmittelbar aus der Stammform des Rotheisenerzes abzuleiten ist und in Bezug hierauf als *s R* erscheint, wie *Naumann* bemerkt hat.

Uebrigens sind sich diese Mineralien auch in anderen physischen Eigenschaften sehr ähnlich und nur die Spaltbarkeit rechtwinklich zur Axe fehlt bei einigen. Beim Titaneisen von Gastein ist sie nach *Mohs* vollkommen; auch zeigen sich zuweilen Blätterdurchgänge, doch undeutlich nach den Flächen der Stammform.

Der Bruch ist muschelig, die Farbe eisenschwarz, im Striche schwarz, Glanz metallisch, unvollkommen, Härte zwischen Apatit und Orthoklas, spec. Gew. = 4,661. Es zeigt schwache Wirkung auf die Magnetnadel.

An dem von mir analysirten Exemplare waren, ausser den Flächen *o R*, keine Krystallflächen zu bemerken; auch die Spaltbarkeit nach diesen Flächen war nur unvollkommen, doch stimmten die übrigen Eigenschaften ganz mit der von *Mohs* gegebenen Beschreibung überein.

Die Analyse wurde in derselben Weise angestellt, wie bei dem Titaneisen von Egersund.

Die Auflösung in concentrirter Salzsäure erfolgte bei Unterstützung mit Wärme leicht und beinahe ganz vollkommen, da das Pulver sehr fein geschlämmt worden war. Die Auflösung hatte eine dunkelgrüne Farbe.

Nachdem die Titansäure und das Eisenoxyd durch kohlensauren Kalk von dem Eisenoxydul, welches aufgelöst blieb, getrennt war, wurde dieses mit Salpetersäure oxydirt und ebenfalls mit kohlensaurem Kalke gefällt. Es

enthielt nun die Auflösung nur noch Manganoxydul, welches mit hydrothionsaurem Ammonium präcipitirt wurde.

Das Mittel aus zwei nahe übereinstimmenden Analysen ist folgendes:

		Sauerstoffgehalt.
Titansäure . .	59,00 .	23,42
Eisenoxydul . .	36,00 .	8,19
Eisenoxyd . .	4,25 .	— —
Manganoxydul .	1,65 .	— —
	100,00.	

Diese Mischung ist daher wesentlich $\dot{Fe}^2\ \ddot{Ti}^3$ oder $f\ \ddot{Ti}^3$ und nach dieser Formel berechnet, enthalten 100 Theile:

Titansäure	63,34
Eisenoxydul	36,76
	100,00 *)

Das Titaneisen von Gastein ist daher von dem Ilmenit und dem Titaneisen von Arendal in der chemischen Zusammensetzung wesentlich verschieden.

Diese beiden Mineralien enthalten nämlich nach der Analyse von *Mosander*: **)

	Ilmenit.		Titaneisen v. Arendal.
Titansäure . . .	46,92	„	24,19
Eisenoxyd . . .	10,74	„	53,01
Eisenoxydul . . .	37,86	„	19,91
Manganoxydul . . .	2,73	„	— —
Talkerde	1,14	„	0,68
Kalkerde	— —	„	0,33
Kieselerde	— —	„	1,17
	99,39		99,29.

Mosander betrachtet diese Verbindungen als Gemenge von $\overline{\dddot{Fe}}$ und $\dot{Fe}\ \ddot{Ti}$ und glaubt, dass ihr Isomorphismus

---

*) Die Analyse giebt für das titansaure Eisenoxydul:

Titansäure	62,1
Eisenoxydul	37,9
	100,0.

Bei Entwerfung der Formel wurde die stöchiometrische Bestimmung der Titansäure von *H. Rose* zum Grunde gelegt.

**) *Poggendorff's* Ann. 1830. B. XIX. St. 2. S. 217.

darin seinen Grund habe, dass wenn man das Symbol des Titans in $\dot{\mathrm{Fe}}\,\ddot{\mathrm{Ti}}$ durch das Symbol des Eisens ersetzt, dann das Symbol des Eisenoxyds $\dddot{\mathrm{F}}$ zum Vorschein kommt, und dass Eisen und Titan isomorph sind.

Der Isomorphismus des Titaneisens von Gastein mit den Rotheisenerz u.s.w. kann, wie leicht einzusehen, nicht auf diese Art erklärt werden und ist jedenfalls sehr räthselhaft.

Man könnte zwar glauben, als sey dieses Mineral ein Gemenge von $\dot{\mathrm{Fe}}\,\ddot{\mathrm{Ti}}$ mit Titansäure und etwas Eisenoxyd, und es sey der Ueberschuss der Titansäure ganz zufällig. In diesem Falle würde aber die überschüssige Titansäure von 17 pr. Ct. oder das Rutil, als welches sie wahrscheinlich enthalten wäre, bei der Auflösung des Minerals in Salzsäure wenigstens zum Theil zurückgeblieben seyn, was nicht geschah.

Ist der Ueberschuss von 1 Atom Titansäure nicht hinreichend, um eine von $\dot{\mathrm{Fe}}\,\ddot{\mathrm{Ti}}$ abweichende Form hervorzubringen, oder ist der Ilmenit wirklich klinorhombisch? —

Schliesslich erlaube ich mir noch den Vorschlag, dem Titaneisen von Gastein einen andern, als den von *Mohs* gegebenen Namen beizulegen, und zwar aus zweierlei Gründen. Einmal, weil es mir nicht zweckmässig scheint, dass der Name eines Minerals überhaupt von einem Mineralsystem abhängig gemacht werde, und weil desshalb der Name axotomes Eisenerz ebenso wenig annehmbar ist, als es der Name anderthalb titansaures Eisenoxydul wäre, und dann, weil das Rotheisenerz (rhomboëdrisches Eisenerz von *Mohs*) in manchen Varietäten ebenso axotom ist, als das Titaneisen von Gastein.

Man wird nicht verkennen, dass es grosse Vortheile in der Praxis gewährt, wenn ein Mineral einen Namen führt, welcher überall gebraucht werden kann, und wobei man nicht immer ein bestimmtes Mineralsystem vor Augen haben muss, um ihn gerechtfertigt zu finden. Dieses Bedürfniss ist auch schon von mehreren Mineralogen erkannt worden, und so hat z. B. *Haidinger* den Manganoxyden, ausser

den dem *Mohs*'ischen System entsprechenden Namen, auch noch ganz allgemein gangbare Namen beigelegt, wie Pyrolusit (prismatisches Manganerz), Hausmannit (pyramidales Manganerz) Manganit (prismatoidisches Manganerz) u. s. w.

Ich schlage daher für das Titaneisen von Gastein den Namen *Kibdelophan* (täuschend, trügerisch, zweideutig aussehend) vor, von κίβδηλος und φαίνομαι, welcher sich auf die, nach den physischen Eigenschaften leicht mögliche Verwechselung dieses Minerals mit dem Ilmenit, dem Titaneisen von Arendal u. s. w. bezieht.

---

2. *Ueber das Vorkommen von Chrom an einer Stelle der Sandfelsen bei Halle,*

von

C. Jaeger,

Assistenten am mineralogischen Cabinet der Königl. Universität zu Halle.

Die Erhebung des ältern Porphyrs hier bei Halle, welche sich vom Galgenberg, über den Rabenstein und die Sandfelsen, bis zu Bahrdts Weinberg am linken Saalufer erstreckt, zeigt ebenso wie die Erhebung um Morl, Umwandlungen des Gesteins, die man mit dem Namen Verwitterung belegt hat. Zwar ist in diesem Zuge des ältern Porphyrs die Umwandlung noch nicht in dem Grade fortgeschritten, dass ein neues Mineral, die Porcellanerde, daraus entstanden wäre, allein in den oberen Theilen der Sandfelsen, hat sie, ausser den Veränderungen des Gesteins, auch eine schichtenartige Ablösung bewirkt; so besonders an den nach Giebichenstein zu gelegenen Felsen.

Dagegen zeigt der weiter aufwärts gelegene Theil diese schichtenartige Ablösung weniger deutlich und die Verwitterung hat sich hier nur auf eine Umänderung des Gesteins beschränkt. Die vorher braunrothe Grundmasse (Feldstein) hat die Farbe verloren und ist weisslichgrau geworden, die am Fusse des Felsen fleischroth gefärbten Feldspathkrystalle sind heller geworden und beide Feldspath-

arten haben an Härte eingebüsst; nur der Quarz hat der Veränderung widerstanden, während der Glimmer vollständig verschwunden ist.

In dieser Gegend der Sandfelsen, an dem mittäglichen Abhange, unter Eberhardts Garten, rechts neben dem jetzt bearbeiteten Steinbruche, findet sich in den oberen Theilen des Felsens ein erdiges Mineral von grüner Farbe mit einem Stich ins Blaue, welches durch die chemische Analyse für Chromoxyd erkannt worden ist. Es erscheint theils als feiner Ueberzug mancher Spalten, theils in Schnüren das feste Gestein durchziehend.

Ueber das spec. Gew. des Minerals lässt sich nicht wohl etwas Bestimmtes sagen, da selbst die reinsten Stücke noch mit Thon gemengt sind. Vielleicht dass tiefer in den Felsen hinein, sich die Schnüre erweitern und dann vollkommen reine Stücke vorkommen. Der ganze Raum, wo sich dieses Mineral findet, beschränkt sich auf etwa 6° Breite*); ob es sich auch in den unteren und mittleren Theilen dieses Felsens findet, lässt sich nicht bestimmen, da diese mit Geröll und Abraum bedeckt sind, zu vermuthen ist aber, dass wenigstens die zunächst niedrigeren Theile dasselbe noch führen, da die Schnüre auch in dem tiefsten zu beobachten möglichen Puncte sich zeigen.

Ausser diesem Puncte scheint das Mineral noch weiter unten nach Giebichenstein zu, rechts von dem gewöhnlichen Fundort des erdigen Flusses, vorzukommen, jedoch bedarf diese Angabe noch der nähern Untersuchung.

Die sogenannten Geschiebe des gleich neben dem Porphyr befindlichen Conglomerates zeigen eine dem berührten Mineral ähnliche Färbung, so wie bei feuchten Wetter die zersetzten Theile dieses Conglomerats schon in einiger Entfernung dieselbe Erscheinung darbieten, wo aber Eisen der färbende Stoff ist.

Nach den im *Journ. des Mines* XXIV u. XXVII gegebenen Notizen scheint das Vorkommen des Chroms in hiesiger Gegend ähnlich dem im Departement der Loire und

*) So dass die nebenliegenden Felsen keine Spur davon zeigen.

Salme beobachteten zu seyn; vielleicht ist das Auftreten desselben bei Elfdalen, von wo *Berzelius* ein Stück untersucht hat, ebenfalls analog mit dem hiesigen, da auch die dortigen Berge aus Porphyr bestehen. (Vgl. *v. Leonhardt's* Charakteristik der Felsarten S. 230).

---

3. *Analyse des Chromockers von Halle,*

von

Ad. Duflos,

Assistenten am pharmaceutischen Institute zu Halle.

Das im vorhergehenden Aufsatz erwähnte Mineral besteht aus erdigen, derben Massen von ungleichartiger schöngrüner und blass gelblichgrüner Farbe.

Für sich in der Löthrohrflamme erhitzt, verliert es die Farbe und wird graulich weiss, ohne Spuren von Schmelzung zu zeigen.

Dem Borax ertheilt es eine lebhaft smaragdgrüne Farbe. Von Soda wird es in geringer Menge aufgelöst, und liefert eine undurchsichtige graugrüne Perle.

Concentrirte Salzsäure nimmt nur Eisen und eine Spur Kalkes daraus auf; concentrirte Schwefelsäure bis zum Sieden damit erhitzt, wird schwach grün gefärbt.

50 Gr. des gepulverten lufttrockenen Minerals verloren durch viertelstündiges Rothglühen 5,5 Gr. Wasser. Der 44,5 Gr. betragende Rückstand wurde mit der sechsfachen Menge kaustischen Kalis in einem Silbertiegel eine halbe Stunde lang in glühendem Fluss erhalten, und die schmelzende Masse mit einem Silberspatel fleissig umgerührt. Nach geschehener Abkühlung wurde der Inhalt des Tiegels sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgespült, die alkalische Flüssigkeit bis zum geringen Ueberschusse mit Salpetersäure versetzt und einige Stunden in Digestion erhalten. Hierauf wurde das Ganze auf ein Filter gegossen, die rückständige Kieselerde aber so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis sie vollkommen weiss erschien. Sie

wurde dann getrocknet, geglüht und gewogen. Sie betrug 28,5 Gr.

Die von der Kieselerde abfiltrirte schöngelb gefärbte Flüssigkeit wurde nun mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt; der dadurch erzeugte, und aus Thonerde und Eisenoxyd bestehende Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und noch feucht in Salzsäure aufgelöst. Durch abwechselnde Behandlung dieser salzsauren Lösung mit überschüssigem kaustischen Kali und salzsaurem Ammoniak wurden daraus 1,75 Gr. Eisenoxyd und 11,25 Gr. Thonerde abgeschieden.

Zu der von der Thonerde und dem Eisenoxyde getrennten Flüssigkeit wurde jetzt so viel Salpetersäure zugefügt, dass sie gelinde sauer reagirte, darauf wurde sie, so weit als es ohne Salzabscheidung geschehen konnte, eingeengt und mit salpetersaurem Bleioxyd in geringem Uebermasse versetzt, das entstandene chromsaure Bleioxyd auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen und gewogen. Es betrug 11,25 Gr. = 2,74 Gr. Chromoxyd.

Das untersuchte Mineral enthielt demnach in 100 Theilen:

57,00	Kieselerde
22,50	Thonerde (mit Spuren von Kalk)
3,50	Eisenoxyd
5,48	Chromoxyd
11,00	Wasser
99,48	

und es ist kein Zweifel, dass es zu dem von *Leschevin* im *Journ. des Mines* XXVII. 345 beschriebenen Chromocker gehört.

Anhang.

Societas Literarum Lipsiensis a Iablonowskio principe condita partim praemiorum in annum MDCCCXXXI. propositorum distributionem partim quaestiones in annum MDCCCXXXII. et XXXIII. propositas repetit, novasque a. MDCCCXXXIV. solvendas proponit.

In conventu solemni nuper habito, quo de commentationibus, anno superiore Societati oblatis, iudicia conferenda, praemiaque illis, quae votis Nostris optime satisfecerant, distribuenda erant, iudicatum est hoc modo:

Prima quaestio, quae *Fata christianarum familiarum, a Catholicis separatarum, inde ab obitu Sigismundi II. regis usque ad medium seculum XVII., quo Unitarii Poloniam relinquere coacti sunt, additis causis et effectis, quae ad Poloniae eiusque incolarum culturam spectant*, enarrari cupiebat, una tantum, eaque post terminum constitutum, Societati tradita est, cum inscriptione: *Ingenia studiaque oppresseris facilius, quam revocaveris.* Cuius libelli auctor quamquam quaestionis ambitum bene perspexit, multaque, quae ad quaestionem propositam dilucidandam apprime faciunt, e scriptoribus fide dignis diligenter congessit, tamen, quum plura, quae ad summam argumenti propositi dilucide exponendam, rerumque connexarum seriem plenius enarrandam pertinere visa sunt, a Nobis desiderarentur, contra ea autem non nulla a proposita quaestione aliena nimiumque prolixe a Cl. libelli auctore prolata essent, denique et stylii ratio non omnem calculum ferre posset, hanc commentationem praemio ornare ausi non sumus.

De altera quaestione, quae optabat, ut *disquisitiones novae instituerentur de propietatibus superficiei, quae hac continetur aequatione:* $0 = (1 + q^2) r - 2 p q s + (1 + p^2) t$;
in qua aequatione

$$p = \frac{dz}{dx}, \quad q = \frac{dz}{dy}, \quad r = \frac{d^2 z}{dx^2}, \quad s = \frac{d^2 z}{dx\,dy}, \quad t = \frac{d^2 z}{dy^2};$$

et x, y, z, *coordinatae cuiuscunque puncti in superficie illa*, dissertationes duae Nobis exhibitae sunt, quarum altera verbis: *Semitasque intrando* etc., altera inscriptione: *Sat mihi, si labor utilis*, in-

signita est. Harum prior longe a scopo aberravit, quum auctor, ad naturam differentialium partialium non respiciens, signa $\frac{dz}{dx}$, $\frac{dt}{dz}$, tali modo in calculum introduxerit, quasi tantummodo de designandis quotientibus sermo esset, quod quantum a natura disquisitionis, de superficie curva instituendae, abhorreat, vel tironibus notissimum esse solet.

Posterior autem non solum votis Nostris bene respondit, sed maiora quoque, quam quae exspectabamus, praestitit. Auctor enim non solum omnes, quae huc usque de hac re disquisitiones institutae sunt, luculenter exposuit, sed novas quoque, easque gravissimas adiecit. Primum casus fere omnes, qui faciliorem solutionem admittebant, ordinem certum secutus, pertractavit, et quomodo ad superficierum iam notarum determinationem non una tantum methodo pervenire liceret, demonstravit. Dein superficiebus iam notis, quaestioni satisfacientibus, duas adiecit novas, quarum una praecipue notatu digna esse videtur. Tum, quod maximi faciendum esse videtur, methodum invenit generalem, cuius ope formulae integrales ad singulas superficies huc pertinentes ita applicari possunt, ut, quae sit forma functionum, quae in formula generali indeterminatae remanserant, facile appareat. Denique in transformandis aequationibus operam posuit, quod eo magis laude dignum est, quia aequationes, quas polares vocant, nunquam (quantum scimus) tali modo evolutae sunt. — Reclusa schedula, huic praeclarae et praemio proposito dignissimae commentationi adiecta, eius auctorem esse Dr. *Henr. Ferd. Scherkium*, matheseos professorem Halensem, cognovimus. Huic igitur praemium unanimi consensu adiudicatum est.

Ad tertiam quaestionem, ex oeconomicis disciplinis ad Saxoniam referendis desumtam, quae *qua ratione linteorum et chartarum opificia in Saxonia adiuvanda, augenda et perficienda* sint, doceri voluit, neminem horum opificiorum peritum respondisse dolemus.

Quod ad quaestiones oeconomicas, annis 1832 et 1833 solvendas, attinet, duae ante terminos constitutos Societati traditae sunt commentationes, quarum una, quae anno demum 1832 ante finem Novembris, exspectabatur, rem saltuarium Saxoniae respicit, altera eodem termino a. 1833 exhibenda rem rusticam in Saxonia cum re rustica in Belgio confert. De utriusque commentationis dignitate nolumus iam nunc iudicare, sed potius exspectandum esse statuimus, an non alii adhuc viri, rei rusticae periti, ante terminum distributionis praemiorum constitutum de utroque argumento commentationes Societati sint exhibituri.

Für die Jahre 1832, 1833 und 1834 legt die Fürstlich Jablonowskische Gesellschaft der Wissenschaften folgende Preisfragen vor.

I. *Aus der Geschichte.*

Für das Jahr 1832. Aus Quellen gezogene und staatswissenschaftliche Betrachtungen der unter den Königen des Jagellonischen Stammes gehaltenen Reichstage in Polen und der dabei stattgefundenen Veränderungen.

Für das Jahr 1833. Was hat Casimir der Grosse für das Städtewesen in Polen gethan, und mit welchem Erfolge?

Für das Jahr 1834. Untersuchung und Darstellung des politischen Zustandes der Städte in Polen, wie er am Ende des 15ten Jahrhunderts war, wobei insbesondere die Beantwortung der Frage gewünscht wird, ob und in wie weit es einige Städte, es sey nun durch das Herkommen, oder durch Privilegien von den Reichsständen, in den Genuss gleicher staatsrechtlicher Freiheit mit aufgenommen worden sind, und an den Berathungen auf den Reichstagen Antheil genommen haben.

II. *Aus der Mathematik und Physik.*

Für das Jahr 1832. Das Jahr 1829 und der erste Theil des Jahres 1830 haben sich durch so viele merkwürdige Veränderungen der Witterung ausgezeichnet, dass nicht leicht ein Zeitraum gefunden werden möchte, welcher bei gleich geringem Umfange, so passend zur Beantwortung mancher meteorologischen Fragen wäre. Die Gesellschaft fordert daher, dass eine meteorologische Geschichte des Jahres 1829 und der Monate Januar und Februar des Jahres 1830 ausgearbeitet werde, aus welcher, so viel als möglich, hervorgehe, wie die an einem Orte beobachteten Aenderungen der Witterung von den Veränderungen in anderen Gegenden abhängen; wo die so heftig wüthende Kälte entstanden, wo sie zuerst beobachtet, in welchen Gränzen sie so bedeutend gewesen sey; welche Ursache das schnell eintretende Thauwetter bewirkt habe; wie der fast überall kalte Sommer sich verhalten u. s. w.

Für das Jahr 1833. Da die von *Poisson*, *Fresnel*, *Cauchy* und anderen Physikern angestellten Untersuchungen über die Fortpflanzung des Lichtes noch nicht so erläutert und in geordnete Uebersicht gebracht zu seyn scheinen, dass daraus deutlich hervorgehe, wie entscheidend diese für die Undulationstheorie sprechenden Untersuchungen sie bestätigen, so verlangt die Gesellschaft theils eine genaue und vollständige Darstellung und Erläuterung dieser Untersuchungen, theils eine Beurtheilung, was an denselben für erwiesen zu halten, und was noch zweifelhaft sey.

Für das Jahr 1834. Es sind in der neuern Zeit so viele Lehrsätze, welche die in den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad mx^2 + ny^2 - z^2 = f^2\,;$$
$$\text{II.}\quad x^2 - ny^2 + az = 0\,;$$

enthaltenen Flächen der zweiten Ordnung betreffen, entdeckt worden, dass daraus eine Menge merkwürdiger Eigenschaften dieser Flächen hervorgehet. Die Gesellschaft wünscht, dass diese Lehrsätze, so viel möglich, alle gesammelt, und nach ihrer Abhängigkeit von einander geordnet werden, zugleich aber, wo zur systematischen Verbindung noch etwas zu fehlen scheint, diese Lücken durch neue aufzufindende Lehrsätze ausgefüllt werden.

III. *Aus der politischen Oeconomie in Beziehung auf Sachsen.*

Für das Jahr 1832. Wie kann das Forstwesen in Sachsen auf die Beförderung des Gewerbes einwirken, namentlich durch den Anbau von Fabrikhölzern, als Ahorn, Buchen und dergl. mehr.

Für das Jahr 1833 wird die für das Jahr 1830 aufgegeben gewesene Frage wiederholt: Bedarf die sächsische Landwirthschaft, verglichen mit der niederländischen, einer Verbesserung, und worin würde dieselbe im bejahenden Falle bestehen? *J. Nepom. v. Schwerz*, Anleit. z. prakt. Ackerbau, 1823 f. Ebendesselben Landwirthschaftl. Mittheilungen, und *Fr. Feihls* Beobachtungen über die belgische Feldwirthschaft geben über die niederländische Feldwirthschaft die nöthige Auskunft, um ihre Anwendbarkeit auf Sachsen zu beurtheilen.

Für das Jahr 1834. Wodurch kann die Linnen- und die Papierfabrikation in Sachsen erweitert und noch mehr gehoben werden.

Die Preisschriften können, was die zwei ersten betrifft, ohne Ausnahme in lateinischer, die dritte aber entweder in lateinischer, oder französischer, oder auch deutscher Sprache abgefasst seyn, müssen aber, deutlich geschrieben, vor Ende des Novembers 1832, und beziehungsweise 1833 und 1834 an den derzeitigen Secretär der Gesellschaft, den ordentl. Professor der Physiologie und Pathologie, Dr. *Carl Gottl. Kühn*, mit einem Motto versehen, und einem versiegelten Zettel, der auswendig dasselbe Motto, inwendig den Namen und Wohnort des Verfassers angiebt, begleitet, postfrei eingesendet werden. Der bestimmte Preis ist eine Goldmünze, 24 Ducaten an Werth *).

*) Sehr wünschenswerth in Beziehung auf die vorstehende meteorologische Preisfrage (vgl. S. 255) würde es seyn, wenn wenigstens die Meteorologen Europa's ihre darauf bezüglichen Beobachtungen recht bald öffentlich bekannt machen wollten; namentlich würde es für die gründliche Lösung derselben von Wichtigkeit seyn, ausser zahlreichen, in Deutschland angestellten Beobachtungen, auch solche aus entfernteren Gegenden, wie aus den nordischen Reichen, aus Frankreich, Spanien, Italien, Ungarn und aus dem südöstlichen Europa vergleichend benützen zu können.

Schweigger-Seidel.



Zur Elektricitätslehre.

An Thatsachen fortgeführte Nachweisung des Zusammenhangs, in welchem die mannigfaltigen Eigenthümkeiten galvanischer, insbesondere hydroëlektrischer Ketten untereinander stehen,

von

G. S. Ohm.

(Fortsetzung von S. 138 ff.)

Vom Widerstande des Uebergangs und von der Ladung der Metalle.

Zwar ist schon durch die bis jetzt gegebene Analyse die Natur der hydroëlektrischen Kette ihrem ganzen Inhalte nach aufgedeckt; um aber die Beziehung einer jeden besondern Eigenthümlichkeit solcher Ketten zu dem seither entworfenen Umrisse noch einzeln vor Augen legen zu können, werde ich noch einige dahin gehörige Betrachtungen beifügen. Insbesondere kommt es hier darauf an, zu zeigen, dass die in meiner Schrift entwickelten Gesetze wirklich allgemeine sind, oder mit anderen Worten, dass in der galvanischen Kette nie etwas Anderes als Spannung und Leitungswiderstand thätig ist; dahin richtet sich mein Streben von jetzt an auch ganz allein.

Zuvörderst mache ich auf die wahre Bedeutung des von *Fechner* aus seinen Versuchen an der wogenden Kette erschlossenen, von ihm so genannten, *Widerstandes des Ueberganges* aufmerksam. Dieser zuverlässige Beobachter überzeugte sich nämlich, dass in solchen Ketten die Grösse des Stromes nicht mehr durch

$$\frac{A}{L}$$

vorgestellt werden könne, wie meine Gesetze unter der Voraussetzung an die Hand gaben, dass A die Spannung der Kette, L ihren Leitungswiderstand bezeichnet, sondern dass man, um hier noch die Grösse des Stroms in jedem Falle zu erhalten, zu dem Nenner noch ein Glied b hinzufügen müsse, womit dann die Grösse des Stromes durch den Ausdruck

$$\frac{A}{b+L}$$

gegeben wird. Dieses Glied nun nannte *Fechner* den *Widerstand des Ueberganges*, wahrscheinlich desshalb, weil es in dem Nenner, dem gewöhnlichen Aufenthaltsorte des Widerstands, erscheint; wenigstens schliesse ich auf einen blos formellen Ursprung des unter diesem Namen eingeführten Begriffs aus einer Stelle *), worin derselbe Gelehrte sagt: „Ob diese Vorstellung richtig sey und der Widerstand des Ueberganges nicht vielmehr ganz anders zu betrachten, muss ich dahin gestellt seyn lassen, denn es sind noch nicht hinreichende Data vorhanden, darüber zu entscheiden. Immer werden zuletzt die im Folgenden zu erörternden *erfahrungsmässigen* Charaktere dieses Widerstandes das seyn, an was man sich zu halten haben wird." Diess sind die Worte, worin sich der, den echten Naturforscher bezeichnende, Argwohn gegen jede Untermischung von Thatsachen mit willkürlichen Begriffen ausspricht. Uebrigens legt *Fechner*, durch seine eigenen Versuche getrieben, dem Widerstande des Uebergangs, also der Grösse b, folgende Charaktere bei: erstlich, diese Grösse ist dem Querschnitte der Flüssigkeit ω umgekehrt proportional, also von der Form $\frac{a}{\omega}$; zweitens, die Grösse a ist im ersten Augenblicke des Schliessens der Kette entweder völlig Null, oder doch nur sehr gering, und wächst in dem Mass an, als die Kette länger geschlossen ist. Man sieht hieraus,

*) In dem schon öfter erwähnten dritten Theile der Uebersetzung von *Biot's* Physik S. 180. Note.

dass *Fechner* für die Stromesgrösse genau dieselbe Form, nämlich

$$\frac{A}{\frac{a}{\omega} + L}$$

erhält, wie sie die im vorigen Abschnitt aus den dortigen dritten Erfahrungssatz abgeleitete Gleichung

$$S = \frac{A - \frac{a}{\omega} S}{L}$$

an die Hand giebt, wenn man sie nach *S* auflöst, und dass *Fechner* der Grösse *a* dieselbe eigenthümliche Beweglichkeit zuschreibt, die aus meinen oben angezeigten Versuchen hervorgeht. Wir stimmen mithin beide an dieser Stelle mit einander völlig überein, und da meine Versuche, in so weit sie die Entstehungsweise dieser Vermehrung des Nenners angehen, weiter als die *Fechner*'schen zur Quelle der Erscheinung aufsteigen: so darf ich hoffen, dass die von mir jenem Zuwachse beigelegte Bedeutung die richtigere sey, um so mehr, da sich sein von einer Spannung herkommender Ursprung, sowohl durch die Magnetnadel, als durch das Elektroskop, ohne alle Zweideutigkeit und mit Leichtigkeit erkennen lässt. Sollte sich in der Folge meine weiter oben erhobene Bedenklichkeit über die allgemeine und völlig strenge Proportionalität zwischen der Intensität des Stroms innerhalb der Flüssigkeitsschicht und der durch diesen Strom gebildeten und mit ihm ins Gleichgewicht gesetzten Gegenspannung bethätigen lassen: so müsste natürlich eine diesen Punct anlangende nähere Bestimmung auch die *Fechner*'sche Formel treffen; so wie umgekehrt durch die *Fechner*'schen Versuche die Zulässigkeit jener Proportionalität in einem nicht geringen Umfange verbürgt wird, worauf ich gleich bei ihrem Einführen aufmerksam gemacht habe.

Die so eben gegebenen Erörterungen bilden den schon oben in der Einleitung genannten Wendepunct, in welchem *Fechner's* und meine Untersuchungen über die galvanische Kette auseinander zu laufen scheinen; ich sage scheinen,

weil in der That *Fechner's* Weg den meinigen gerade nur an der Stelle verlässt, wo seine Experimente aufhören Spuren hinter sich zurückzulassen, und ich eben daraus Hoffnung schöpfen darf, dass unsere Trennung nur von kurzer Dauer seyn und einem freudigen sich Wiedererkennen Platz machen wird. Nach meinem Dafürhalten liegt die Ursache unserer Divergenz einzig und allein darin, dass *Fechner* den Zustand der Flüssigkeit während der verschiedenen, in eine und dieselbe Wirkungsperiode fallenden, Versuche für merklich unveränderlich ansieht, was nach meiner Ueberzeugung bei Weitem nicht zugestanden werden darf. Man hätte jedoch Unrecht, wenn man das Uebersehen dieses Umstandes der so vielfach schon erprobten Sorgfalt eines so genauen Experimentators zur Last legen wollte; denn es lag nicht in seiner Macht, ein unübersteigbares, durch seine, an und für sich recht brauchbare, Beobachtungsweise nothwendig herbeigeführtes, Hinderniss aus dem Wege zu räumen. Obwohl nämlich unmittelbar nach jedem Wechsel im Leitungswiderstand eine Umgestaltung der Flüssigkeit von bald grösserm bald geringerm Umfange der That nach eintritt, so geschieht diese doch so rasch und in einem so schnell abnehmenden Verhältnisse, dass sie sich der Wahrnehmung gar leicht entzieht, und in vielen Fällen nur durch das oben von mir angegebene Verfahren, auf das ich durch einen glücklichen Zufall geführt worden bin, mit Sicherheit entdeckt werden kann. Es war um so schwerer hinter die Unstatthaftigkeit der Annahme, wornach die Flüssigkeit während der Versuche in einem unveränderten Zustande sich erhielte, zu kommen, da diese Annahme schon durch die Form des Ausdrucks

$$\frac{A}{\frac{a}{\omega} + L}$$

welcher die ganze, zu einer und derselben Wirkungsperiode der Kette gehörige, Versuchsreihe umfasst, gerechtfertigt zu werden scheint; denn wer wird auf den Einfall kommen, dass die auf den charakteristischen Hergang innerhalb der Flüssigkeit sich beziehende *unveränderliche*

Grösse *a* der Repräsentant einer, den Zustand der Flüssigkeit betreffenden, *Veränderlichkeit* seyn könne? Es liegt in dem vorstehenden, durch Entwickelung der Gleichung

$$S = \frac{A - \frac{a}{\omega} S}{L}$$

sich ergebenden Ausdrucke für die Stromesgrösse etwas Geheimnissvolles, das an's Wunderbare grenzt, und seine physikalische Bedeutung zum Räthsel stempelt. Diese Dunkelheit fällt aber weg, so wie man die Gleichung in ihrem noch unentwickelten Zustande beibehält, weil man dann auf der Stelle gewahr wird, dass die eintretende Gegenspannung $\frac{a}{\omega} S$ mit der Stromesgrösse S zugleich veränderlich ist; darum eben habe ich die, auf rein theoretischem Wege (im Anhange zu meiner Schrift S. 244) gefundene, der vorstehenden analoge Gleichung in unentwickelter Form stehen gelassen und noch hinzugefügt: „eine Gleichung, deren Gestalt recht dazu geeignet ist, die Natur der durch chemische Umwandlung herbeigeführten Aenderung des Stroms im Allgemeinen anzudeuten, und deren Aussagen mit den vielen Erfahrungen, die ich über das Wogen der Kraft in der hydroëlektrischen Kette gemacht und nur zum kleinsten Theile mitgetheilt habe, recht gut zusammen stimmen." *) Aus dem Gesagten erhellet genugsam, wie *Fechner* durch zwei Ursachen zugleich abgehalten werden konnte, die, das eigentliche Wesen der wogenden Kette ausmachende, Veränderlichkeit im Zustande der Flüssigkeit von Versuch zu Versuch anzuerkennen; einmal nämlich durch die Eigen-

*) Die dortige Gleichung repräsentirt in der That recht gut alle Erscheinungen, so lange als die Flüssigkeit in der Kette keine Formveränderung erleidet, was bei meinen früheren Versuchen, wo ich mich stets eines und desselben Troges bediente, der Fall war. Erst später gelangte ich zu dem wichtigen dritten Erfahrungssatze. In jenem Anhange sind, wie ich voraus sah, einige Betrachtungen nicht ganz sachgemäss, wovon zu reden aber hier der Ort nicht ist. Vielleicht dass schon die blose Analogie der Formen, hier und dort, jenem Versuche die Aufmerksamkeit erwirbt, die ich ihm wünsche.

thümlichkeit seiner Beobachtungsmethode und dann noch durch die verführerische Form des Ausdruckes für die Stromesgrösse. So wie aber eine Unveränderlichkeit der Flüssigkeit in den auf einander folgenden Versuchen stillschweigend oder ausdrücklich anerkannt war, blieb nichts Anderes mehr übrig, als den zur Darstellung der Stromesgrössen einer jeden Versuchsreihe im Nenner des für unveränderliche Ketten gegebenen Ausdrucks erforderlichen Zuwachs dahin auszulegen, dass die in meiner Schrift gegebenen Gesetze keine allgemeine Gültigkeit haben, wie denn auch *Fechner* thut; indess, gestützt auf die in diesem Aufsatze gegebenen Erläuterungen des Gegenstandes, glaube ich mich zu der Erwartung berechtigt, dass jener Zuwachs, weit entfernt eine Unzulänglichkeit der allgemeinen Gesetze galvanischer Ketten zu verkünden, vielmehr nur zu ihrer glänzendesten Bestätigung dienen kann, indem sich eine ihm entsprechende Umgestaltung der galvanischen Grundbedingungen nachweisen lässt. Man wird bei näherer Prüfung finden, dass gerade nur durch diesen Zuwachs der Beweis für die uneingeschränkte, den jedesmaligen Bedingungen entsprechende, Gültigkeit der im Körper meiner Schrift gegebenen Gesetze möglich wird. Während dieser Prüfung wird man Gelegenheit genug erhalten, sich zu überzeugen, dass es vergebliche Mühe gewesen wäre, wenn Jemand die allgemeinen Gesetze galvanischer Ketten aus der Wirkungsweise der hydroëlektrischen Kette hätte herholen wollen; es scheint mir schlechterdings unmöglich, die Gesetze, nach welchen sich die wogende Kette richtet, früher zu finden, als von dem Augenblick an, wo man sie anders woher schon kennt, und eben hierin liegt der Grund, warum diese Gesetze, obgleich schon in den ersten Jahren nach der Entdeckung der galvanischen Erscheinungen Andeutungen genug dazu vorhanden waren, so lange verborgen geblieben sind, so zwar, dass alle späteren Erfahrungen nur dazu gedient zu haben scheinen, vom rechten Weg abzuführen.

Zu denjenigen galvanischen Erscheinungen, welche die Aufmerksamkeit der Physiker in hohem Grad und zu verschiedenen Zeiten in Anspruch genommen haben, ge-

hört unstreitig die besondere und mit Macht auftretende Wirkungsweise der Zwischenplatten, oder, um mich deutlicher auszudrücken, der zwischen gleichartige Metalle gelagerten Flüssigkeiten, welche unter dem Namen der *Ladung* zuerst bekannt geworden ist. Die nähere Erörterung und Bestimmung dieser Erscheinung knüpft sich unmittelbar an die früheren Betrachtungen über das Wogen der hydroëlektrischen Kette an. Es werden nämlich dieselben Veränderungen der Flüssigkeit durch den Strom hervorgerufen werden, diese mag sich zwischen heterogenen oder homogenen Metallen befinden, und die aus der Flüssigkeit hervortretenden Bestandtheile werden an homogenen Metallen in gleicher Weise, wenn auch nicht in demselben Masse Gegenspannungen erregen, wie an heterogenen, so dass hier noch ganz dieselbe Behandlungsweise, wie zuvor, anwendbar bleiben wird. Denken wir uns daher in die vorige aus n Elementen bestehende Säule, deren Stromesgrösse im bleibenden Zustande durch die Gleichung

$$S = \frac{n A - n b S}{n \lambda + l'}$$

gegeben war, n' neue, durch homogene Zwischenplatten begrenzte, prismatisch gestaltete und unter sich völlig gleiche Flüssigkeiten eingeführt: so wird, wenn λ' den Widerstand einer jeden solchen Flüssigkeit in Verbindung mit der ihr angehörigen Metallplatte vorstellt, der Gesammtwiderstand der Säule dadurch um die Grösse $n' \lambda'$ vermehrt werden, mithin der vorige Nenner $n \lambda + l'$ jetzt in $n \lambda + n' \lambda' + l'$ sich umgestalten müssen; bezeichnet ferner b' in Bezug auf jede der neu eingeführten Zellen dasselbe, was b in Bezug auf jedes Element der Säule vorstellt, und drückt S' die Grösse des Stroms im bleibenden Zustande der auf die angezeigte Weise abgeänderten Säule aus: so werden die in den Elementen der Säule hervorgerufenen Gegenspannungen, dem jetzigen Strome S' gemäss, zur Summe $n b S'$ geben und aus demselben Grunde werden die in den neu eingeführten Zellen entstandenen Gegenspannungen zur Summe $n' b' S'$ geben müssen. Diesem gemäss erhält man zur Bestimmung der gesuchten Grösse S' die Gleichung

$$S' = \frac{nA - nbS' - n'b'S'}{n\lambda + n'\lambda' + l'},$$

aus welcher man findet

$$S' = \frac{nA}{n(b+\lambda) + n'(b'+\lambda') + l'}.$$

Der so erhaltene Ausdruck für die Grösse des Stroms in einer Säule aus n Elementen, in welche n' neue, durch homogene Metalle begrenzte Flüssigkeiten eingeführt worden sind, hat eine auffallende Aehnlichkeit mit dem von *Marianini* zu gleichem Zwecke gegebenen

$$\frac{nD}{n+n'},$$

in welchem D, nach *Marianini*, einen gewissen aus den Wirkungen der einzelnen Elemente genommenen Mittelwerth vorstellen soll. Setzen wir nämlich in unserm Ausdrucke $l' = o$, was in Beziehung zu *Marianini's* Versuchen, in welchen der Schliessungsdraht immer nur einen höchst geringen Widerstand hervorgebracht haben kann, da sie ohne Multiplicator gemacht worden sind, stets geschehen kann, und nehmen wir noch $b' + \lambda' = b + \lambda$ an, so geht unser Ausdruck über in:

$$\frac{n.\frac{A}{b+\lambda}}{n+n'},$$

welcher, da $\frac{A}{b+\lambda}$ die Wirkung eines einzelnen Säulenelements vorstellt, mit dem *Marianini*'schen völlig identisch ist. Dieser Umstand überhebt mich der nicht sehr lohnenden Mühe Erfahrungsbelege für die Genauigkeit des von mir gegebenen Ausdrucks aufzusuchen; denn da der *Marianini*'sche Ausdruck keinen andern Zweck hatte, als das Gesetzmässige der Erscheinung in sich aufzunehmen: so kommt derselbe Vortheil auch dem meinigen zu Statten in dem ganzen Umfange der *Marianini*'schen Versuche *).

*) *De la Rive's* messende Versuche über diesen Gegenstand verlangen, wegen der besondern von ihm gewählten Anordnungsweise, eine dieser zusammengesetztern Kettenform angemessene Abänderung obiger Gleichung; aber die Bedingungen, unter welchen experimentirt worden ist, sind

Ausserdem deckt die von mir gegebene Gleichung aber auch noch solche Wirkungsverhältnisse der Zwischenplatten auf, die in *Marianini's* Formel nicht enthalten sind, und demungeachtet in der Erfahrung angetroffen werden, wodurch sie sich als die naturgemässere zu erkennen giebt. Von diesen erwähne ich nur ein einziges, worauf Versuche bereits hingewiesen haben, dass nämlich die schwächende Wirkung einer Zwischenflüssigkeit in einem um so grössern Mass auftritt, je kleiner der Querschnitt der Flüssigkeit wird, wenn man schon, um ihren Widerstand stets von derselben Grösse zu erhalten, zu gleieher Zeit ihre Länge in demselben Verhältnisse verkürzt. Es versteht sich übrigens von selbst, dass obige Formeln nur so lange Gültigkeit behalten, als alle in der Kette befindlichen Flüssigkeiten über ihren primären Zustand nicht hinausgehen, weil nur dieser in der bisherigen Auseinandersetzung berücksichtigt worden ist. Wenn der Querschnitt, womit eine der Flüssigkeiten mit den Metallen in Berührung ist, in Vergleich zu den übrigen sehr klein wird, wie diess z. B. geschehen kann, wenn die Poldrähte einer Säule auf geeignete Weise in eine Flüssigkeit getaucht werden: so entsteht an diesen Stellen eine so heftige Wirkung, dass in der Regel eine doppelte Zersetzung erfolgt und dann leicht eine Fortführung einzelner Bestandtheile der Flüssigkeit durch das Innere der Metalle eintreten kann, wie in einzelnen Fällen unmittelbar ins Auge fällt, und in anderen Fällen daraus sich erschliessen lässt, dass selbst solche Stellen der Drähte, die mit der Flüssigkeit in keine Berührung gekommen sind, sich verändert zeigen; ob aber in solchen Fällen obige Gleichung noch dieselbe Form, wie zuvor, behalten darf, ist zum Wenigsten noch nicht ausgemacht, obgleich auch nicht viel dagegen spricht.

---

dabei viel zu unbestimmt angegeben, um jene Versuche zu einer sichern Vergleichung mit den Formeln benützen zu können.

Ueber den ungleichen Einfluss einer einseitigen Vergrösserung der positiven oder der negativen Erregungsoberfläche auf die Wirksamkeit der galvanischen Kette.

Wenn man einmal eine grössere positive Metallfläche einer kleinern negativen gegenüber mit der Flüssigkeit in Berührung bringt, und das andere Mal umgekehrt verfährt: so erhält man in beiden Fällen, unter übrigens gleichen Umständen, sehr verschiedene Stromeswirkungen, insofern die Kräfte erst einige Zeit nach dem Schliessen der Kette mit einander verglichen werden, wozu in beiden Fällen zur leichtern Vergleichung dieselbe Zeit gewählt werden kann. Um den Grund dieser höchst merkwürdigen Thatsache, auf welche zuerst *Schweigger's* sinnige Versuche geführt haben, einsehen zu können, müssen wir noch einmal zu dem Grundgesetze der wogenden Kette zurückkehren, und dessen Sinn uns völlig klar zu machen suchen, wobei wir uns blos an die einfache Kette halten werden, weil, was von ihr gilt, leicht auf Säulenanordnungen übergetragen werden kann. Wir haben oben gesehen, dass eine einfache Kette, deren Spannung im noch nicht geschlossenen Zustande A, und deren Leitungswiderstand L ist, im ersten Momente der Schliessung einen Strom von der Grösse

$$\frac{A}{L}$$

giebt; dass aber unmittelbar darauf Veränderungen im Innern der Flüssigkeit vor sich gehen, wodurch Gegenspannungen erzeugt werden, die indess eine gewisse, von der Grösse des Stroms und von der Natur der Flüssigkeit und der Metalle abhängige, Grösse übersteigen können, und, wenn sie bis dahin gekommen sind, den Strom dermassen geschwächt haben, dass seine Grösse nur noch durch die Gleichung

$$S = \frac{A - \frac{a}{\omega} S}{L}$$

gegeben wird, in welcher S die gesuchte Grösse des Stromes ω den Querschnitt der prismatisch gedachten Flüssigkeit, und a einen von der Natur dieser Flüssigkeit und zugleich auch von der Natur der mit ihr in Berührung stehen-

den Metalle abhängigen constanten Coëfficienten vorstellt. Die während des Geschlossenseyns der Kette erzeugte Gegenspannung, deren Grösse $\frac{a}{\omega}S$ ist, ist eine Folge der auf beiden Seiten durch die Einwirkung des Stromes polarisch hervortretenden Bestandtheile der Flüssigkeit. Da nun im Allgemeinen auf jeder Seite der dort hervorgetretene Bestandtheil eine Spannung mit dem daselbst befindlichen Metalle bewirken kann: so wird man sich in der Regel die erzeugte Gegenspannung $\frac{a}{\omega}S$ als aus zwei Theilen zusammengesetzt vorzustellen haben, von denen sich jeder nur auf eine Seite der Flüssigkeit bezieht; diesen Zweck erreicht man aber, wenn man die Grösse a als eine Summe von zwei andern a' und a'' ansieht, also $\frac{a}{\omega}S$ in $\frac{a'+a''}{\omega}S$ oder in $\frac{a'}{\omega}S+\frac{a''}{\omega}S$ umwandelt, und nun den Theil $\frac{a'}{\omega}S$ auf die eine Seite der Flüssigkeit, den Theil $\frac{a''}{\omega}S$ dagegen auf ihre andere Seite bezieht. Hieraus folgt, dass die Spannungsänderung $\frac{a}{\omega}S$ nur in dem Falle, wenn entweder $a' = o$ oder $a'' = o$ ist, auf eine und dieselbe Stelle der Kette bezogen werden darf, ausserdem aber stets als eine Summe von zwei Spannungen, die an den beiden Enden der Flüssigkeit auftreten, anzusehen ist. Dass aber in der That diese drei Fälle einzeln in der Wirklichkeit vorkommen, davon habe ich in meiner Abhandlung über die Natur der unipolaren Leiter den Erfahrungsbeweis geliefert *), wodurch die hier sehr allgemein gehaltene, wiewohl so ganz natürliche Bestimmung vollends ausser allen Zweifel gestellt wird. So lange man es, wie bisher immer, mit Ketten zu thun hat, in welchen die Flüssigkeit eine prismatische Gestalt besitzt, ist die so eben angeregte Spaltung der gesammten Spannungsänderung in zwei getrennte Theile von keinem grossen Belange, weil alles blos darauf hinausläuft, dass man sich $a' + a''$ unter a zu denken hat; so wie aber

*) Vgl. d. Jahrb. XXX. 32 u. ff.

die Gestalt der Flüssigkeit aufhört prismatisch zu seyn, bringt diese aus der Natur der Sache hergeholte Spaltung bedeutende Aenderungen im Baue der Formeln zu Wege, in welchen sich die so eben im Eingang erwähnten Thatsachen zu erkennen geben, wie ich nun noch zeigen werde.

Wir wollen uns der Einfachheit halber die in der einfachen Kette befindliche Flüssigkeit unter der Gestalt einer abgekürzten Pyramide oder eines abgekürzten Kegels denken, deren oder dessen ungleiche Grundflächen ihrer ganzen Ausdehnung nach mit den beiden heterogenen Metallflächen in Berührung gebracht werden, und durch ω die Grösse der einen dieser Grundflächen, durch ω' die Grösse der anderen bezeichnen: so wird die Intensität eines Stromes von der Grösse S an der erstern Grundfläche $\frac{S}{\omega}$ und an der andern Grundfläche $\frac{S}{\omega'}$ seyn. Verallgemeinern wir nun den Satz, dass die Spannungsänderung im bleibenden Zustande der Kette der Intensität des Stroms innerhalb der Flüssigkeit proportional sey, welcher nur so lange einen bestimmten Sinn hat, als die Gestalt der Flüssigkeit prismatisch ist, den vorangegangenen Betrachtungen gemäss jetzt so, dass wir sagen: die Spannungsänderung, welche eine wogende Kette in ihrem bleibenden Zustand annimmt, ist an jeder Grundfläche der Flüssigkeit der daselbst herrschenden Intensität des Stromes proportional, wodurch jener Satz, ohne ein anderer zu werden, auf Flüssigkeiten von jeder Form anwendbar wird: so wird die Spannungsänderung an der einen Grundfläche $\frac{a'}{\omega} S$ und an der andern $\frac{a''}{\omega'} S$, mithin die gesammte Spannungsänderung jetzt $\left(\frac{a'}{\omega} + \frac{a''}{\omega'}\right) S$, wobei a' und a'' constante Coëfficienten vorstellen, die von der Natur der Flüssigkeit und eines jeden der beiden Metalle abhängig seyn werden. Demnach wird die Grösse des Stromes S, wie sie im bleibenden Zustande der Kette auftritt, wenn A die noch unveränderte Spannung dieser Kette und L ihren gesammten Leitungswiderstand vorstellt, den all-

gemeinen Gesetzen galvanischer Ketten gemäss, durch folgende Gleichung bestimmt werden:

$$S = \frac{A - \left(\frac{a'}{\omega} + \frac{a''}{\omega'}\right) S}{L},$$

woraus man findet

$$S = \frac{A}{\frac{a'}{\omega} + \frac{a''}{\omega'} + L}.$$

Kehrt man die in abgekürzter Pyramidenform vorhandene Flüssigkeit um, so dass ihre verwechselten Grundflächen aufs Neue wieder in allen ihren Puncten mit den an ihrer alten Stelle gebliebenen Metallflächen in Berührung kommen: so behalten A und L in der noch ungeschlossenen Kette offenbar noch ganz ihre vorigen Werthe, wenn alle übrigen Umstände dieselben bleiben; auch a' und a'', so wie ω und ω' ändern ihre Werthe nicht, aber die Grösse a' welche zuvor dem Querschnitt ω angehörte, bezieht sich jetzt auf den Querschnitt ω', und die Grösse a'', welche zuvor dem Querschnitt ω' angehörte, bezieht sich jetzt auf den Querschnitt ω, so dass nach der Umkehrung der Flüssigkeit die Grösse des Stroms im bleibenden Zustande der Kette in folgender Weise gefunden wird:

$$S = \frac{A}{\frac{a'}{\omega'} + \frac{a''}{\omega} + L}.$$

Die Vergleichung dieser beiden Ausdrücke mit einander giebt gleich auf den ersten Blick zu erkennen, dass in beiden Fällen nur dann dieselbe Stromesgrösse sich zeigen werde, wenn $\frac{a'}{\omega} + \frac{a''}{\omega'} = \frac{a'}{\omega'} + \frac{a''}{\omega}$, d. h. wenn $\frac{a' - a''}{\omega} = \frac{a' - a''}{\omega'}$ ist, welches geschehen wird, wenn entweder $\omega = \omega'$ oder $a' = a''$ ist; ist aber weder $\omega = \omega'$ noch $a' = a''$: so werden in beiden Fällen die Ströme im bleibenden Zustande verschiedene Grössen haben, und zwar werden diese Grössen um so mehr von einander abweichen, je mehr ω und ω' und zu gleicher Zeit auch a' und a'' von einander verschieden sind. Ausserdem zeigt die Vergleichung der beiden für S erhaltenen Ausdrücke mit einander auch noch,

dass diese Ströme bei einerlei Werthen von a' und a'', ω und ω', um so ungleicher ausfallen je kleiner L wird, d. h. je weniger Widerstand der Schliessungsdraht verursacht und je kleiner die Höhe der abgekürzten Pyramide genommen wird, ohne dass dadurch die Grösse ihrer Grundflächen abgeändert wird.

Es bedarf kaum noch einer besondern Erwähnung, dass man durch obige Gleichung in den Stand gesetzt wird, aus dem Masse der Stromesgrösse in beiden Fällen rückwärts auf die Grösse der einzelnen Werthe a' und a'' zu schliessen. Da Versuche dieser Art für die physikalische Chemie von hoher Wichtigkeit zu werden scheinen, und das eben angezeigte Verfahren nicht ohne Schwierigkeiten in Ausführung gebracht werden kann, so dürfte folgende Art, denselben Zweck auf eine viel bequemere Weise zu erreichen, der Experimentirkunst nicht unwillkommen seyn. Man bringe die Grundflächen ω und ω' der Flüssigkeit von abgekürzter Pyramidenform, ihrer ganzen Ausdehnung nach, mit ebenen Platten aus einem und demselben Metall in Berührung, und schalte, ohne die Platten je, wie zuvor, mit einander zu verwechseln, diese Vorrichtung, welche ohne den Hinzutritt von störenden Ursachen für sich bei der Schliessung keinen Strom veranlassen wird *), bald in der einen, bald in der entgegengesetzten Lage in eine einfache Kette ein. Bezeichnet nun A die Spannung dieser einfachen Kette, und behält b in Ansehung der zu ihr gehörigen Flüssigkeit, die wir uns prismatisch denken wollen, ganz dieselbe Bedeutung wie bisher immer; stellt ferner L den Widerstand dieser Kette mit Einschluss der eben beschriebenen Vorrichtung vor, und bedeuten a'

*) Wenn die Flüssigkeit das Metall angreifen kann, so hält es schwer die Umstände auf beiden Seiten der Flüssigkeit so völlig gleich zu machen, dass nicht jene Vorrichtung kurze Zeichen von einem entstehenden Strome geben sollte, der jedoch auf den spätern Erfolg keinen Einfluss hat; indessen sind auch aus anderen Gründen Metalle, die von der Flüssigkeit nicht angegriffen werden, zu solchen Versuchen immer vorzuziehen.

und a'' die auf die beiden Enden der Flüssigkeit in dieser Vorrichtung sich beziehenden Spannungscoëfficienten in dem eben erläuterten Sinne: so wird die Grösse des Stroms im bleibenden Zustande dieser Kette durch die Gleichung

$$S = \frac{A - \left(b + \frac{a'}{\omega} + \frac{a''}{\omega'}\right) S}{L}$$

gegeben, woraus sich schliessen lässt

$$S = \frac{A}{\frac{a'}{\omega} + \frac{a''}{\omega'} + b + L};$$

wird aber jene Vorrichtung in der entgegengesetzten Lage mit derselben Kette vereint, so findet man auf gleiche Weise:

$$S = \frac{A}{\frac{a'}{\omega'} + \frac{a''}{\omega} + b + L},$$

und aus diesen beiden Gleichungen lassen sich wieder a' und a'' einzeln bestimmen.

In der bisherigen Darstellungsweise spricht sich die Ursache, warum bei dem einen Erreger eine Vermehrung seiner Flächengrösse, insoferne sie mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, ungleich mehr zur Verstärkung des Stromes beitragen kann, als bei dem andern Erreger, in ihrer grössten Allgemeinheit aus; es geht nämlich daraus hervor, dass dieser Unterschied weder in der Natur des positiven noch in der Natur des negativen Erregers, als solchem, begründet ist, sondern dass man ihn einzig und allein in dem besondern Wechselverhältnisse zu suchen habe, dass die Erreger mit den an ihnen ausgeschiedenen Bestandtheilen der Flüssigkeit eingehen. Da man diese Art von Erscheinungen bis jetzt noch immer zu einseitig aufgefasst hat, so will ich auf einige Erfahrungen aufmerksam machen, die den Blick zu erweitern im Stande sind. Um sich aber in jedem Falle Rechenschaft über den Erfolg der speziellen Versuche geben zu können, hat man nur stets den einen Umstand fest im Auge zu behalten, dass das Nachlassen der Wirkung in den gewöhnlichen hydroëlektri-

schen Ketten durch das gesonderte Auftreten der Flüssigkeitsbestandtheile auf beiden Seiten bedingt, und fast immer blos durch die Spannung, welche diese Bestandtheile mit den in ihrer Nähe befindlichen Metallen erregen, erzeugt werde. Wenn diese Bestandtheile mit den Metallen, an welchen sie auftreten, keine Verbindung eingehen: so reicht die angegebene Berücksichtigung allein schon völlig aus; wenn aber einer der beiden Bestandtheile mit seinem Metall eine chemische Verbindung eingeht: so wird nicht sowohl das Verhalten des Bestandtheiles zum Metalle, sondern vielmehr das Verhalten der aus beiden entstandenen Verbindung zum Metalle die Spannungsänderung an dieser Stelle bedingen. Diese Verbindungen liegen meistens, wiewohl nicht immer, dem neutralen Zustande näher als die Bestandtheile, aus welchen sie hervorgegangen sind, und geben daher in der Regel zu weit geringeren Spannungsänderungen Anlass, als sich da zeigen, wo keine chemische Einwirkung auf das Metall Statt findet; namentlich gilt dieses in unseren gewöhnlichen Ketten auf der Seite, wo sich das Metall mit der aus der Salzauflösung ausgeschiedenen Säure zu einem Metallsalze verbindet, welches keine oder doch nur eine sehr geringe Spannung mit dem Metalle bildet. Aus dem Umstande, dass in den meisten Ketten die als Bestandtheil aus der Flüssigkeit ausgeschiedene Säure mit dem positiven Metalle zu einem Salze sich verbindet, das zu keiner oder doch nur zu einer sehr schwachen Spannung mit dem Metalle führt, folgt, dass derjenige von den beiden Werthen a' und a'', welcher sich auf die am positiven Metall anliegende Flüssigkeitsgrenze bezieht, Null oder nur sehr geringe seyn wird; ist daher nicht auch zu gleicher Zeit der andere von jenen beiden Werthen sehr gering, so wird nach obigen Formeln eine Vermehrung der negativen Erregungsoberfläche ungleich mehr zur Verstärkung der Wirkung beitragen müssen, als eine Vermehrung der positiven, wie in der That an allen solchen Ketten wahrgenommen wird, in denen Kalisalzlösungen zur Flüssigkeit dienen. Wird hingegen reine concentrirte oder mit Wasser verdünnte Säure zur Flüssigkeit genommen, so scheidet sich

zunächst an dem negativen Erreger blos Wasser aus, welches ebenfalls zu keiner oder doch nur zu geringer Spannung Anlass giebt, wesshalb auch in solchen Fällen jener Vorzug der negativen vor der positiven Erregungsoberfläche nicht mehr wahrgenommen wird, so lange wenigstens als nicht das an dem positiven Metalle gebildete Metallsalz bis an das negative Metall vorgedrungen ist, wo dann dieses selber wieder zerlegt wird und das an dem negativen hervortretende positive Metall allerdings zu einer Gegenspannung an dieser Seite Stoff genug darbietet. Wie die Säuren, so verhalten sich auch in dieser Hinsicht Metallsalze, deren Basis das negative Metall der Kette ausmacht, und in diesem Umstand allein dürfte die grosse Wirksamkeit oder, um eigentlicher zu reden, die geringe Wirkungsabnahme z. B. einer mit einem Kupfersalz aufgebauten Zink-Kupferkette ihren Grund haben, welche schon längst von deutschen Naturforschern beobachtet und auf die hier aus einem allgemeinern Principe sich ergebende Weise erklärt worden ist. Vor Kurzem hat wieder *Becquerel* *) demselben Gegenstande seine Aufmerksamkeit geschenkt, und den Versuch dadurch noch zweckmässiger angeordnet, dass er die mit dem Kupfer in Berührung gebrachte Kupferauflösung von dem Zinke trennt, und nur mittelbar durch verdünnte Säure **) damit in leitende Verbindung setzt. Wenn aber jener ausgezeichnete Naturforscher den Grund der grossen Wirksamkeit dieser Kette darin sucht, dass beide Flüssigkeiten auch schon mit *einem* Metall eine wirksame Kette derselben Art erzeugen: so setzt sich dieser Erklä-

---

*) *Memoires de l'Acad.* T. IX. Memoire sur l'Electrochimie §. IV.

**) Eine noch sehr beträchtlich grössere Wirkung lässt sich dadurch erhalten, dass man am Zink eine Aetzkalilösung anstatt der Säure anliegen lässt, was ich hier blos deswegen anmerke, um zu zeigen, dass noch wirksamere Ketten möglich sind, als die angegebene ist, dass also diese kein Maximum der Wirkung in sich trage, wie *Becquerel* anzunehmen scheint.

rung insbesondere der Umstand mit Macht entgegen, dass Ketten aus einem Metall und zwei Flüssigkeiten stets nur eine schnell vorübergehende und bald nur höchst schwache Wirkung haben, während die hier in Rede stehende, nach *Becquerel's* eigener Angabe, sich mehr noch durch ihre Beständigkeit, als durch ihre Stärke auszeichnet, was eine nothwendige Folge der obigen Ansicht ist, indem hier das sich bildende Zinksalz nur sehr langsam durch die beiden Scheidewände hindurch zum negativen Metalle gelangen kann. Wird in der vorigen Kette statt des Kupfers ein negativeres Metall gesetzt, so kann die Wirkung der Kette dadurch auf keinen Fall geringer werden, aber sie wird nach Ablauf einer kurzen Zeit auch nicht beträchtlich grösser seyn; wird aber das Kupfer an seiner Stelle gelassen, und statt der Kupferauflösung eine Auflösung von einem negativern Metalle genommen, so wird man auf Ketten stossen, deren Wirksamkeit nach dem Schliessen noch eine Zeitlang wächst, eine Erscheinung, die im Gebiete des Galvanismus zu den grössten Seltenheiten gehört und deren Beobachtung oft Vorsichtsmassregeln nöthig macht. Dieselbe Ursache, welche in den angezeigten Fällen die schnelle Schwächung der Kette verhindert oder wohl gar in eine Verstärkung umkehrt, macht auch, dass z. B. die Wirkung einer Kette durch kupferne Zwischenplatten in salpetersaurer Kupferauflösung nicht fühlbar vermindert und durch Zwischenplatten von Zink in derselben Auflösung sogar noch erhöht wird, wenn gleich das Kupfer auf beiden Seiten der Zinkplatten aus der Auflösung ausgefällt wird. Schon der Gang unserer Betrachtungen zeigt deutlich an, dass man sich täuschen würde, wenn man die in solchen Fällen beobachtete grössere Wirksamkeit der Kette einem bessern Leitungsvermögen der Flüssigkeit zuschreiben wollte. Zur Bestimmung des Leitungsvermögens von Flüssigkeiten giebt es kein sichereres Mittel als die Wirkung der Kette im ersten Augenblicke des Schliessens zu bestimmen, es ist nur schlimm, dass diese Beobachtungsmethode so äusserst mühsam ist; indessen kann hierbei, wo nicht sehr

grosse Genauigkeit verlangt wird, die *Fechner*'sche Versuchsweise mit grossem Vortheile benützt werden.

In allen den vorliegenden Beispielen, wo die Vergrösserung der einen Erregungsoberfläche zur Verstärkung der Wirkung mehr beiträgt, als die Vergrösserung der andern, hatte die negative Erregungsoberfläche entweder den Vorzug vor der positiven, oder beide nehmen in dieser Hinsicht einerlei Rang ein; es lassen sich jedoch mit Hülfe der obigen Vorstellungsweise ohne Mühe die Bedingungen angeben, unter welchen die positive Erregungsoberfläche den Vorzug vor der negativen erhält. Zwar habe ich schon in meiner Abhandlung über die unipolaren Leiter ein solches Beispiel angeführt, allein da dort ein einseitiger Leitungswiderstand Schuld an der Erscheinung war, so gehört es nicht eigentlich hierher, wo blos Spannungen in Betrachtung gezogen werden, sondern fällt in die schon oben auf die Seite geschobenen Ausnahmen. Indessen auch solche Beispiele, die von Spannungen herrühren, lassen sich leicht auffinden, wenn man bedenkt, dass um der positiven Erregungsoberfläche in diesem Sinne den Vorzug vor der negativen zu verschaffen, man nach Aussage der obigen Formeln auf nichts weiter hinzuarbeiten habe, als dass an dem positiven Metall eine starke Gegenspannung sich erzeuge, an dem negativen hingegen keine oder doch nur eine viel geringere. Dadurch wird man auf den Gedanken geführt, dass Ketten, wie wir sie suchen, diejenigen seyn werden, in welchen die Flüssigkeit eine Wasser haltende Säure von starker Spannkraft ist, von der aber der positivere Erreger nicht angegriffen wird, denn dann bringt die Säure eine starke Gegenspannung an der positiven Fläche, das Wasser keine oder nur eine sehr schwache Spannung an der negativen Fläche hervor, so lange, als die Zersetzung auf dieser Stufe stehen bleibt; und in der That wird die Wirkung einer aus Manganhyperoxyd und Gold oder Platin mit Schwefelsäure, Salpetersäure u. dergl. gebildeten Kette durch Vergrösserung der Gold oder Platinfläche sehr beträchtlich, durch Vergrösserung der Manganoxydfläche aber nicht

merklich verstärkt. Noch deutlicher spricht sich diese Erscheinung aus, wenn man in eine gewöhnliche, einfache Kette eine auf beiden Seiten mit Gold- oder Platinflächen armirte Säure einschiebt; auch hier wird die Vergrösserung der auf der positiven Seite liegenden Gold- oder Platinfläche zur Verstärkung der Wirkung in bedeutendem Masse beitragen, die andere nicht merklich; nimmt man aber anstatt der Säure Aetzkalilösung, so ist der Erfolg gerade der umgekehrte, jetzt wird nämlich die Wirkung durch Vergrösserung der auf der negativen Seite liegenden Gold- oder Platinfläche bedeutend verstärkt, aber nicht durch Vergrösserung der auf der positiven Seite liegenden. Silber thut, wenigstens bei den stärkeren Säuren, nicht dieselben Dienste wie Gold und Platin, weil es davon angegriffen wird.

An dieser Stelle sollte ich nun eigentlich auch noch *Schweigger's* beherzigenswerthen galvanischen Combinationen einen Platz anweisen, allein da diese eine ihnen eigenthümliche Verwickelung der *Form* in sich enthalten, die nicht ohne grosse Weitläuftigkeiten beseitigt werden kann: so halte ich es für rathsamer, um nicht wider meinen Willen die Einsicht in die *Sache* zu erschweren, sie für jetzt noch ganz zu übergehen. Nur auf einen Umstand will ich jetzt schon aufmerksam machen, der zum bessern Verständnisse mehrerer von *Fechner* über den Gegenstand dieses Abschnitts angestellter Versuche *) wesentlich beiträgt. Wenn nämlich, nach *Wollaston's* Vorgang, in einem galvanischen Elemente der Zinkfläche auf beiden Seiten gleich grosse Kupferflächen gegenüber gestellt werden, so ist es herkömmlich zu sagen, es sey die negative Erregungsfläche doppelt so gross als die positive; dieser Ausdruck ist aber nach meiner Ueberzeugung nichts weniger als gut gewählt, und kann leicht zu Missverständnissen führen, weil er in der That auf einem blosen Scheine beruht. Um diesen Schein bis an seine Quelle zu verfolgen, wollen wir uns zwei

*) Neueste Uebersetzung von *Biot's* Experimental-Physik. III. S. 252—257.



Kupferplatten und zwei Zinkplatten, alle vier von gleicher Grösse, vorstellen und uns die beiden Kupferplatten durch einen Kupferdraht, die beiden Zinkplatten durch einen gleichlangen Zinkdraht vereinigt denken. Legen wir nun die beiden vereinigten Kupferplatten auf eine ebene isolirende Unterlage, auf jede der beiden Kupferplatten völlig gleiche feuchte Leiter, und auf diese die vereinigten Zinkplatten, so ist kein Zweifel, dass auf diese Weise ein galvanisches Element entstehe, in welchem gleich grosse Zink- und Kupferflächen einander gegenüber stehen, und zwar doppelt so grosse, als wenn nur eine Kupferplatte mit einer Zinkplatte durch einen der beiden feuchten Leiter zu einem galvanischen Elemente verbunden worden wären, und es befinden sich in dem Elemente von doppelter Oberfläche beide Kupferflächen sowohl als beide Zinkflächen unter sich in einem ganz gleichen elektrischen Zustande. Die Natur dieses doppelten Elementes wird daher nicht im Geringsten geändert, wenn man, ohne dadurch die Stellung der Platten zu den feuchten Leitern irgend wie zu ändern, beide Verbindungsdrähte gleichzeitig so biegt dass die Zinkplatten einander näher kommen, bis sie sich zuletzt an einander anlegen. Ob sich aber die Zinkplatten einander auf ihrer hintern Seite berühren, oder ob sie in eine einzige Platte zusammen gehen, ist für den elektrischen Zustand der ganzen Anordnung offenbar völlig gleichgültig. Man sieht hieraus, dass eine einzige Zinkplatte zwischen zwei, unter sich verbundenen, und durch feuchte Leiter von ihr getrennten Kupferplatten *dem Wesen nach völlig identisch* ist mit einem gewöhnlichen Elemente, in welchem eine doppelt so grosse Zinkplatte einer doppelten Kupferplatte gegenüber gestellt wird. Ganz so verhält es sich aber auch mit einem *Wollaston*'schen Element, es muss in ihm die Zinkplatte gleichsam gespalten und von doppelt so grosser Oberfläche gedacht werden, als sie sich den Sinnen darbietet; denn der Umstand, dass hier der Strom von jeder Metallfläche auch auf die abgewandte Seite der heterogenen Metallplatte gelangen kann, ändert in der Hauptsache nichts. Nach meinem Dafürhalten hat daher das *Wollaston*'sche

Element vor dem gewöhnlichen, in welchem einer Zinkplatte blos von einer Seite eine gleich grosse Kupferplatte gegenüber gestellt wird, keinen andern als einen ökonomischen Vorzug voraus, indem sich bei ihm die Angriffsfläche des Zinks zur Hälfte der auf ihn einwirkenden Flüssigkeit entzieht; man darf es nicht mit einem Elemente verwechseln, in welchem eine grössere Kupferfläche einer kleinern Zinkfläche gegenübersteht, und eben desswegen bezweifle ich auch sehr die ziemlich allgemein gewordene Ansicht, dass die galvanische Wirkung beträchtlich verschieden ausfallen werde, ob eine Zinkplatte zwischen zwei Kupferplatten, oder ob eine Kupferplatte zwischen zwei Zinkplatten dazu genommen wird; nur versteht es sich, dass in letzterm Falle die Flüssigkeit unter übrigens gleichen Umständen schneller verschlechtert werden wird, was jedoch in den meisten Fällen nicht sehr merklich seyn dürfte.

Schlussbemerkungen.

Die Hauptpuncte der ganzen vorliegenden Abhandlung lassen sich in nachstehende Sätze zusammenfassen:

1) Man kann unmittelbar durch das Experiment und auf eine völlig unzweideutige Art nachweisen, dass die hydroëlektrische Kette durch alle Zeit hindurch genau dieselben Gesetze befolge, welche ich in meiner „galvanischen Kette“ als oberste Gesetze der Berührungselektricität aus dem blosen Begriffe der Spannung und der Leitung entwickelt habe, vorausgesetzt, wie sich schon von selbst versteht, dass man dabei stets einen und denselben Zustand der Flüssigkeit vor Augen habe.

2) Die Veränderlichkeit der hydroëlektrischen Kette hat ihren hauptsächlichsten Grund in einer durch den Zersetzungsact des Stromes herbeigeführten Abänderung der galvanischen Bedingungen, und zwar zeigen die Versuche, dass die Abnahme der Kraft in den meisten dieser Ketten durch Spannungen verursacht werde, die vorzugsweis an den Stellen, wo die Flüssigkeit mit den Erregern zusammenhängt, sich bilden.

3) Diese durch den Strom der geschlossenen Kette eingeleiteten Spannungen bedürfen einer gewissen Zeit, um in ihrer grösten Stärke aufzutreten, und die grösste Stärke, welche sie anzunehmen vermögen, richtet sich, laut der Erfahrung, nach der Stärke des Stroms an den Stellen, wo sie entstehen. Diese Spannungen bestehen nur so lange als ihre Veranlassung dauert, ihr Daseyn hängt von einem gewissen Gleichgewichte zwischen dem elektrischen Strom und der chemischen Anziehung ab; daher nehmen jene Spannungen, nachdem sie in einem bestimmten Falle bereits ihre grösste Stärke erreicht haben, auf's Neue wieder zu, wenn durch irgend Umstände der Strom verstärkt wird, so wie sie abnehmen, wenn der Strom durch welche Mittel immer geschwächt wird, und allmälig völlig verschwinden, wenn der Strom ganz aufgehoben wird.

4) Aus der erwähnten, höchst beachtenswerthen Beweglichkeit der durch den Zersetzungsact in die Kette neu eingeführten Spannungen gehen, wenn man sie mit mathematischer Bestimmtheit ausspricht, alle bis jetzt über das Wogen der Kraft wahrgenommenen Gesetze unmittelbar hervor,* und zugleich werden dadurch noch eine Menge anderer angedeutet, die man durch geeignete Versuche wird bestätigt finden können.

5) Wenn diese beweglichen Spannungen in dem Masse durch die differenten Bestandtheile der Flüssigkeit gebildet werden, als diese allmälig an den entgegengesetzten Enden der Flüssigkeit hervortreten und dort mit dem angrenzenden Erreger ein, durch Spannung sich ankündigendes, Verhältniss eingehen: so unterliegt es keinem Zweifel, dass sie eben so gut wie in der einfachen Kette an heterogenen Metallen auch aus einer Flüssigkeit zwischen homogenen Metallen hervorgehen werden, wenn durch diese als Glied einer wirksamen Kette der, jene Spannungen erzeugende, Strom geleitet wird. So gelangt man, ohne irgend ein neues Auskunftsmittel zur Hülfe nehmen zu müssen, zu Ausdrücken, aus welchen man die allgemeinsten Eigenschaften der Ladung gleich auf den ersten Blick ablesen kann, und in denen der, von dem musterhaften Beobachter

Marianini, aus von ihm angestellten Versuchen entnommene, als ein besonderer Fall enthalten ist. Auch hier fügen die allgemeinen Ausdrücke viele neue Gesetze zu den schon bekannten hinzu, von denen ich mehrere, zufällig hervorgehobene, in der Erfahrung bestätigt gefunden habe.

6) Die in beiden vorstehenden Nummern besprochenen, durch die geschlossene Kette selber erst gebildeten Spannungen lassen sich, wenn sie dazu stark genug sind, unmittelbar am Elektrometer sichtbar machen, und ihre Beweglichkeit theilt sich dann auch diesem Instrument in einem Umfange mit, dessen äusserste Grenzen sich aus den dort erhaltenen Ausdrücken mit Leichtigkeit bestimmen lassen. Mit den so sich ergebenden Bestimmungen stimmen *Ritter's* und *Marianini's* experimentale Angaben, so weit diese reichen, vollkommen überein.

7) Endlich lässt sich, immer aus denselben Erfahrungsdaten, die Ursache nachweisen, warum eine Vergrösserung des Erregers auf einer Seite der Flüssigkeit zur Verstärkung der Wirkung mehr beiträgt, als auf der andern Seite. Es zeigt sich, dass an dieser Erscheinung weder die besondere Natur eines der Erreger an und für sich, noch die Heterogeneität der beiden Erreger in ihrer Beziehung zu einander Schuld ist, indem nicht nur bald der negativere, bald der positivere Erreger den Vorrang vor dem andern in dieser Hinsicht einnimmt, sondern sogar auch homogene Metalle auf beiden Seiten der Flüssigkeit dieselbe Erscheinung bewirken, und, je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit, bald auf ihrer einen, bald auf ihrer andern Seite den grössern Unterschied der Wirkung hervorbringen. Alle diese Folgerungen kann man leicht durch Versuche sich bewähren lassen, wie ich an seinem Ort angegeben habe.

Aus diesen Ergebnissen geht klar hervor, dass alle charakteristischen Eigenschaften der hydroëlektrischen Kette vorzugsweise aus dem, in ihr auftretenden, Zersetzungsacte hervorgehen, dergestalt, dass die Wirkung, immer den allgemeinen galvanischen Gesetzen gemäss, aus den in jedem Augenblicke bestehenden, von einer Zeit zur andern sich

veränderden Bedingungen erfolgt. Der Gang, welchen ich hier eingehalten habe, schliesst sich so eng an unmittelbare Beobachtungen an, dass ich mich frei von der Besorgniss fühle, irgendwo einem unerlaubten Schlusse nachgegeben zu haben, und insoferne bildet diese Abhandlung das Gegenstück zu dem, meiner „galvanischen Kette" beigegebenen, Anhange, wiewohl in beiden wesentlich ein und derselbe Ideengang sich geltend macht, mit dem Unterschiede, dass in jener die analytische, in diesem die synthetische Form vorherrschend ist. Obgleich auf diesem Weg alle Besonderheiten der hydroëlektrischen Kette immer wieder nur in Spannungen und Leitungswiderständen ihre endliche Erklärung finden, so geht darüber doch keine der vielen Eigenthümlichkeiten solcher Ketten verloren, umgekehrt tritt vielmehr, wie sich aus den Formeln leicht entnehmen lässt, eine nicht unbedeutende Menge neuer Modificationen zu den alten noch hinzu, und doch haben wir bis jetzt blos Spannungsänderungen zugelassen, während unter ähnlichen Umständen, wiewohl nur in selteneren Fällen, auch Aenderungen im Leitungswiderstande, mit derselben Beweglichkeit begabt, erscheinen können, die dann noch andere Seiten des Phänomens zu unserer Kenntniss gelangen lassen werden. Da indessen der organische Zusammenhang aller bis auf diesem Augenblicke bekannten Eigenschaften der hydroëlektrischen Kette unter einander schon aus der bisherigen Entwickelung sich deutlich genug überblicken lässt, so glaube ich mein an einem andern Orte *) gegebenes Versprechen gelöst und den in der Einleitung angekündigten Zweck erreicht zu haben. Eine vollständige, quantitative Bestimmung aller einzelnen Momente der hydroëlektrischen Kette setzt experimentale Vorarbeiten voraus, zu denen ich nicht gelangen kann; sie muss der Zukunft überlassen bleiben.

Schliesslich habe ich noch eine Eigenthümlichkeit hydroëlektrischer Ketten zu besprechen, die an einem andern Orte keinen schicklichen Platz finden konnte; ich meine

*) In diesem Jahrb. B. XXVIII. S. 428 u. 429.

jene Erscheinungen, die durch ungleichzeitiges Eintauchen der homogenen Enden eines Metallbogens in eine Flüssigkeit entstehen. Es hat mir immer geschienen, als ob diese Wirkungen auf die einer Kette aus zwei Flüssigkeiten und einem Metalle reducirt werden müssten. Werden nämlich die zwei homogenen Enden des Metallbogens gleichzeitig in die Flüssigkeit untergetaucht, so wird diese Flüssigkeit zunächst um die Metalle herum eine Aenderung erleiden, wenn sie, was eine Bedingung zum Gelingen jener Art von Versuchen ist, chemisch auf das Metall einzuwirken im Stand ist; weil aber in diesem Fall alle Aenderungen auf beiden Seiten völlig dieselben sind, so wird kein Strom entstehen können. Wird hingegen das eine der beiden Enden aus der Flüssigkeit herausgezogen und später wieder in dieselbe eingetaucht, so wird durch diese Operation die zuvor rings um dieses Ende herum angesammelte *veränderte* Flüssigkeit gleichsam abgespült und dadurch die noch *unveränderte* Flüssigkeit in grösserer oder geringerer Reinheit mit diesem Ende in Berührung gebracht, während um das andere Ende herum noch die *veränderte* Flüssigkeit haften bleibt, so dass also jetzt die homogenen Metalle mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten in Berührung sind, und in der Regel einen Strom erzeugen werden, der so lange dauert, bis rings um das zuletzt eingetauchte Ende wieder die am andern Ende vorhandene Abänderung der Flüssigkeit eingetreten ist, auf welchem Puncte dann alle Wirkung wieder aufhören muss. Ganz dasselbe wird geschehen, wenn erst das eine Ende des Metallbogens in die Flüssigkeit eingetaucht und später das andere noch unbenetzte Ende hinzu gefügt wird. Für diese Ansicht des Gegenstandes spricht die Wahrnehmung, dass die gleiche Wirkung sich zeigt, wenn das eine Ende, statt es aus der Flüssigkeit heraus zu nehmen und später wieder einzutauchen, blos innerhalb der Flüssigkeit, ohne dass dadurch neue Theile mit ihr in Berührung kommen, so hin- und herbewegt wird, dass ein Abspülen der an ihm anliegenden Flüssigkeitsschicht leicht erfolgen kann, oder wenn man unterhalb der Flüssigkeit mit einem Nichtleiter über dasselbe so wegfährt, als

ob man es abzuwischen willens wäre. Wenn gleich ich nun den eben beschriebenen Hergang für den am häufigsten bei solchen Versuchen vorkommenden anzusehen geneigt bin, so sollen damit doch keineswegs andere Einflüsse ausgeschlossen werden, die in einzelnen Fällen sich geltend machen können, als da sind: Ungleichartigkeit der scheinbar homogenen Metallenden, Ueberzüge, die sich an diese Enden zuweilen absetzen, wiewohl solche Ueberzüge nur selten von erheblicher Wirkung unter Flüssigkeiten zu seyn pflegen, was wohl daher rührt, dass dergleichen Ablagerungen in der Regel nur lose an den Metallen anliegen und aus diesem Grunde der Flüssigkeit fast ungehinderten Zutritt zu den Metallen gestatten.

Zur analytischen Chemie und Mineralogie.

1. *Ueber einige in der Natur vorkommende Verbindungen der Eisenoxyde,*

vom

Prof. Dr. *Fr. von Kobell* zu München *).

(Fortsetzung der B. II, S. 195—199 im Auszuge mitgetheilten Abhandlung.)

7. *Granat.*

Der Granat gehört seiner chemischen Constitution nach zu denjenigen Mineralien, bei welchen sich das Auffinden und die Bestimmung isomorpher Mischungstheile von vorzüglichem Interesse gezeigt hat. Aus den genauen Untersuchungen von *Trolle-Wachtmeister* **) hat sich er-

*) Aus den Denkschriften der Münchener Akademie.

**) *Poggendorff's* Annalen B. II. S. 1.

geben, dass bei einer qualitativen und quantitativen bedeutenden Verschiedenheit der Granatmischungen die stöchiometrischen Verhältnisse doch überall dieselben sind; und da diese Untersuchungen mit einer grossen Zahl von Varietäten angestellt wurden, so haben selbst einige derjenigen Mineralogen, welche eine Species gewöhnlich nur nach den physischen Verhältnissen bestimmen, auch nicht Anstand genommen, ungeachtet der Differenz von 0,8 in der specifischen Schwere, doch nur *eine* Species des dodekaëdrischen Granats anzuerkennen. Gleichwohl beruhte die aufgefundene stöchiometrische Einheit der verschiedenen Mischungen bis jetzt nur auf einer Hypothese, nämlich darauf, dass das Eisen und Mangan immer diejenige Oxydationsstufe habe, welche von der Formel $\dot{R}^3 \ddot{Si} + \ddot{\bar{R}} \ddot{Si}$ jedesmal gefordert wird; ich sage Hypothese, weil in den meisten Fällen der wirkliche Oxydationszustand des Eisens und Mangans durch die Analyse selbst nicht auszumitteln war. Bei Granaten, welche, wie der von Fahlun, welchen *Hisinger* analysirte, 44,2 p. Ct. Eisenoxyd gaben, liess zwar der Ueberschuss der Analyse darauf schliessen, dass das Eisen als Oxydul enthalten sey, bei vielen anderen aber, wo die Differenz im Sauerstoffgehalte von Oxyd und Oxydul nicht 1 p. Ct., häufig nicht $\frac{1}{2}$ p. Ct. ausmachte, blieb die genaueste Analyse hierin ohne Entscheidung, um so mehr, als gerade bei solchen Granaten die Menge verschiedener Mischungstheile die grösste ist. Rechnet man noch dazu, dass, wo beide Oxydationsstufen anzunehmen waren, durchaus kein bestimmtes Verhältniss derselben unter sich Statt fand, und dass den Annahmen häufig die Farben der Mineralien nach den gewöhnlichen Ansichten entgegen waren: so konnte nur die auffallende Uebereinstimmung, welche sich bei Anwendung des Gesetzes zeigte, dass die Basen von 3 Atomen Sauerstoff im Granat dieselbe Sauerstoffmenge geben, wie die von 1 Atom Sauerstoff, dass die Kieselerde für beiderlei Basen gleich zu vertheilen sey u. s. w., nur diese Uebereinstimmung konnte die Vereinigung aller granatartigen Mineralien zu *einer* Species rechtfertigen.

Da eine genaue Kenntniss der chemischen Constitution des Granats auch desshalb von Interesse ist, weil sie Aufschluss über analog gebildete Mineralien, wie z. B. den Epidot und im Allgemeinen über solche giebt, wo mehrere isomorphe Basen auftreten, wie z. B. beim Augit und Amphibol, so unternahm ich einige Versuche, wovon ich einen bestimmten Aufschluss erwarten konnte.

Ich wählte dazu Granatvarietäten, worin das Eisenoxyd oder Oxydul einen wesentlichen Mischungstheil ausmacht.

Da die Granaten für sich von Säuren nicht zersetzt werden und ein Aufschliessen mit Kali eine nicht zu bestimmende Veränderung des Oxydationszustandes des Eisens veranlassen konnte, so blieb nichts übrig, als das Aufschliessen durch Schmelzen zu bewirken und so genau wie möglich den Gewichtsunterschied nach dem Schmelzen zu bestimmen, um eine mögliche Veränderung des Oxydationszustandes wahrnehmen zu können.

Die analysirten Varietäten sind folgende:

a. *Granat* (*Almandin*) vom Greiner im Zillerthale.

Dieser Granat kommt bekanntlich in vollkommen ausgebildeten, mitunter sehr grossen Krystallen vor, welche in Glimmerschiefer oder Chloritschiefer eingewachsen sind. Da schon von älteren Mineralogen *) die Bemerkung gemacht wurde, dass die Granaten auf die Magnetnadel wirken, und da *Saussure* **) eines schönen reinen syrischen Granats erwähnt, welcher noch in der Entfernung von zwei Linien die Magnetnadel merklich in Bewegung setzte, so prüfte ich dieses Verhalten bei einigen Krystallen. Ich fand, dass sie eine empfindliche Nadel allerdings beunruhigten, und dass dieses an einigen Stellen auffallender war, als an anderen. Als ich einen grossen Krystall zerschlug und Stücke, welche zum Theile durchscheinend und von

---

*) *Brugmann Lithologia Groningana juxta ord. Wallerii digesta.* Groningae 1781. p. 50.

**) *Saussure Voyage dans les alpes.* Vol. I. p. 60.



einer schönen rothen Farbe waren, der Magnetnadel näherte, wurde sie sehr auffallend in Bewegung gesetzt und bei einer genauen Betrachtung erkannte ich kleine sehr deutlich ausgebildete Octaëder von Magneteisenerz, welche mitten in vollkommen frischem Granat eingewachsen waren. Die Eigenschaft, magnetisch zu seyn, scheint daher bei manchen Granaten von diesem sonderbaren Vorkommen und einer innigen Einmengung des Magneteisenerzes herzurühren. In einem andern Krystalle fand ich mitten in frischer Masse deutliche Krystalle der Varietät von Amphibol eingewachsen, welche man sonst Calamit genannt hat.

Ich untersuchte daher die Stücke, welche ich zur Analyse bestimmte, sehr genau, und wählte von einem schönen Krystalle nur solche, welche durchscheinend und von schöner rother Farbe waren. 143 Gr. wurden in der Rothglühhitze geglüht und verloren dabei 0,13 an Gewicht. Hierauf wurden sie in einem kleinen tarirten-Platintiegel geschmolzen. Dieser Tiegel wurde in einen andern Platintiegel und beide in einen hessischen Tiegel eingeschlossen, welcher schon einigemal im Feuer gewesen, aussen verglasst und ohne Sprünge war. Der Deckel wurde mit gutem Thon so aufgekittet, dass eine Desoxydation durch einströmendes Kohlengas nicht zu fürchten war. Das Schmelzen geschah vor einem guten Gebläse in Zeit von einer Viertelstunde. Der Gewichtsverlust war nur noch 0,03 = 0,02 p. Ct.

Das Glas war vollkommen dicht, von schwarzer Farbe und ausgezeichnet muscheligem Bruch und hatte ganz das Ansehen von Obsidian. An den Kanten war es durchscheinend von licht bräunlicher Farbe. Die Oberfläche wirkte etwas auf die Magnetnadel, Stücke aus dem Innern aber waren ohne alle Wirkung.

Magnus *) hat kürzlich darauf aufmerksam gemacht, dass der Vesuvian nach dem Schmelzen ein merklich geringeres specifisches Gewicht habe, als im natürlichen krystallisirten Zustande. Beim Vesuvian von Egg war das Ge-

---

*) *Poggendorff's* Annalen B. XX. St. 3. S. 477.

wicht vor dem Schmelzen = 3,45, nach dem Schmelzen = 2,957; bei einer Varietät aus Siberien zeigte sich ein ähnlicher Unterschied; bei einem Grönländischen rothbraunen Granat war das Gewicht vor dem Schmelzen 3,9, nach dem Schmelzen aber 3,05. Er betrachtet als die Ursache dieses auffallenden Unterschiedes den durch das Schmelzen bedingten Uebergang von dem krystallisirten Zustand in den nicht krystallisirten, und diese Ansicht wird dadurch bestätigt, dass Mineralien, welche aus dem Schmelzflusse wieder ohne wesentliche Formänderung krystallisiren wie z. B. Realgar, Flussspath u. s. w., keine Veränderung des specifischen Gewichts erleiden. Ich habe die nämliche Ansicht schon vor mehreren Jahren *) in einer andern Beziehung aufgestellt. Ich erklärte nämlich das Gelatiniren der Granate nach dem Schmelzen dadurch, „dass durch das Schmelzen die Attractionskraft der verschiedenen Salze der Mischung und ihrer Bestandtheile zu einander mit der Aufhebung des krystallinischen Zustandes zugleich aufgehoben werde.“ Dass einem solchen nicht krystallinischen, gleichsam opalartigen Formationszustand auch ein geringeres specifisches Gewicht entspreche, ist leicht erklärbar.

Der von mir geschmolzene Granat wog vor dem Schmelzen 4,04, nach dem Schmelzen aber nur 3,12, eine Differenz, welche ihren Grund nicht wohl in einer chemischen Veränderung haben hann, da das absolute Gewicht sich nicht merklich verändert hatte.

25 Gran des Pulvers von ausgewählten, auf die Magnetnadel nicht wirkenden Stücken wurden im Kolben mit etwas Kalkspath gemengt mit Salzsäure behandelt. Die Auflösung fand bis auf Ausscheidung einiger Flocken von Kieselerde leicht und vollkommen Statt. Die freie Säure wurde, um einen Verlust möglichst zu vermeiden grösstentheils mit verdünnter Kalilauge gesättigt und dann mit kohlensaurem Kalke präcipitirt. Der Präcipitat, welcher etwas röthlich gefärbt war, wurde mit heissem ausgekochtem Wasser ausgewaschen, ohne filtrirt zu werden. Hierauf

*) *Kastner's* Archiv B. V. S. 165.

wurde er mit Salzsäure behandelt und die Kieselerde auf die gewöhnliche Weise abgeschieden. Die Auflösung wurde mit Aetzammonium versetzt und die Thonerde des Präcipitats vom Eisenoxyd mit Kalilauge geschieden, dieses wieder in Salzsäure aufgelöst und mit Aetzammonium präcipitirt. Es wog nach dem Glühen 1,5 Gr.

Die Auflösung, welche das Eisenoxydul enthielt, wurde auch auf einen Mangangehalt untersucht. Es ergab sich ein Gehalt von 0,2 Manganoxydul.

Obwohl ich schon früher einen ähnlichen Granat aus dem Zillerthal analysirt hatte, so hielt ich es doch für nöthwendig, dieselbe geschmolzene Masse, deren Gehalt an Eisenoxyd bestimmt wurde, genau zu analysiren, da Granaten von verschiedenen Fundorten, wie es deren im Zillerthale mehrere giebt, häufig in der Zusammensetzung von einander abweichen.

Es wurden daher 25 Gran zersetzt und die Mischungstheile auf die gewöhnliche Weise geschieden. Als ich die Gallerte der salzsauren Auflösung einige Zeit mit Salpetersäure in Berührung liess, bekam sie eine schwärzlichbraune Farbe, was von der Zersetzung der Salpetersäure herrührte und als ein Zeichen gilt, dass der grösste Theil des Eisens als Oxydul aufgelöst war.

Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

Kieselerde . . .	9,78
Thonerde . . .	5,27
Eisenoxyd . . .	9,10
Kalkerde . . .	1,44
Manganoxydul . . .	0,20
	25,79

Nach der nöthigen Reduction des Eisenoxyds erhält man:

		für 100	Sauerstoffgehalt	
Kieselerde	9,78	39,12	20,322	
Thonerde	5,27	21,08	9,844	11,683
Eisenoxyd	1,50	6,00	1,839	
Eisenoxydul	6,82	27,28	6,211	8,004
Manganoxydul	0,20	0,80	0,175	
Kalkerde	1,44	5,76	1,618	
	25,01	100,04		

Diese Analyse passt nicht auf die oben angeführte Granatformel, angenommen, dass diese allgemein gültig sey. Sie giebt die Formel

$$\left.\begin{matrix}f\\C\end{matrix}\right\} S + 1\tfrac{1}{2} \left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\} S$$

Da sie mit der grössten Sorgfalt angestellt worden war, so kann diese Abweichung nur ihren Grund in einer Einmengung von *A S* und *F S* haben. Ich analysirte desshalb noch eine andere Varietät des Thoneisengranats.

b. *Granat* (*Almandin*) aus Ungarn (?)

Diese Varietät findet sich in vollkommen ausgebildeten Trapezoëdern von einer schönen colombinrothen Farbe. Die Krystalle sind lose, sehr frisch und durchscheinend.

Ungeachtet sie vollkommen auskrystallisirt und nicht viel über erbsengross sind, so zeigten sie doch nicht den Grad der Reinheit, welcher zu erwarten war. Beim Zerschlagen fand sich in vielen ein Kern, welcher aus einer quarzigen mit schwarzen Glimmerschuppen gemengten Masse bestand.

Ich wählte die reinsten Stücke aus und behandelte sie wie die vorige Varietät.

20 Gran der geschmolzenen Masse gaben 1 Gr. Eisenoxyd.

Die Analyse von 23 Gr. gab

		für 100
Kieselerde . .	9,33	40,56
Thonerde . . .	4,74	20,61
Eisenoxyd . . .	9,53	41,43
Manganoxydul .	0,34	1,47
	23,94	104,07

mit der nöthigen Reduction des Eisenoxyds also:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselerde	40,56	21,07	
Thonerde	20,61	9,62	11,15
Eisenoxyd	5,00	1,53	
Eisenoxydul	32,70	7,44	7,76
Manganoxydul	1,47	0,32	
	100,34		

Man sieht, dass diese Mischung der vorigen ziemlich nahe kommt, mit dem Unterschiede, dass hier die fehlende Kalkerde durch Eisenoxydul ersetzt ist.

Wenn auch durch diese Analyse eine Verschiedenheit des Almandins von den Granaten der Formel $\dot{R}^3 \ddot{Si} + \dddot{R} \ddot{Si}$ angedeutet wird, so möchte ich doch den Unterschied eher für zufällig, als wesentlich halten. Hierzu bestimmt mich die Erfahrung, dass gerade die Thoneisengranate sehr häufig fremdartige Mineralien einschliessen, und obwohl an den analysirten Stücken hiervon nichts zu bemerken war, so konnten sie dennoch verunreinigt seyn. Eine wesentliche Veränderung des Oxydationszustandes des Eisens konnte zwar durch das Schmelzen nicht stattgefunden haben, es bedarf deren aber auch nicht, um der Formel eine etwas andere Gestalt zu geben. Ein colombinrother Granat, der zuletzt analysirten Varietät ganz ähnlich, von 48,33 Gr. verlor beim Rothglühen 0,04 an Gewicht. Nach dem Schmelzen hatte er wieder um 0,04 zugenommen, obwohl die Oberfläche magnetisch geworden war. Sonach kann im Innern der Masse eine höhere Oxydation des Eisens stattgefunden haben, welche in jedem Falle so viel betrug, als der Verlust des reducirten Eisenoxyduls der Oberfläche. Dass aber durch eine solche Oxydation nicht ein bedeutender Verlust an Wasser oder anderen flüchtigen Substanzen gedeckt wurde, davon überzeugte ich mich durch die Gewichtsbestimmung nach dem Rothglühen.

Mit Bestimmtheit lässt sich hierüber nur entscheiden, wenn mehrere auf eine ähnliche Weise angestellte Analysen reiner Thoneisengranate vorhanden seyn werden.

c. *Granat* (*Melanit*) von Frascati.

Diese ausgezeichnete Granatvarietät ist von *Klaproth* *) und *Vauquelin* **) analysirt; die Analysen geben

---

*) Beiträge Bd. 5. S. 170.

**) *Journ. de Physique.* Vol. L. p. 94.

	nach *Klaproth:*		nach *Vauquelin:*
Kieselerde . . .	35,50	„	34,0
Thonerde	6,00	„	6,4
Eisenoxydul . . .	24,25	„ Oxyd	24,0
Kalkerde	32,50	„	33,0
Manganoxydul . .	0,40	„	1,5
	98,65	„	98,9

Der bisher angenommenen Theorie nach muss in dieser Mischung das Eisen als Oxyd enthalten seyn, wenn der Melanit ein Granat seyn soll. Es war mir daher diese Varietät von besonderm Interesse und ich wählte einige schöne Krystalle von Frascati zur Untersuchung.

193 Gr. wurden in einem tarirten Platintiegel der Rothglühhitze ausgesetzt. Sie verloren 0,07 an Gewicht. Hierauf wurden sie mit der gehörigen Vorsicht geschmolzen. Der Gewichtsverlust war nun 0,3 Gr.

Die geschmolzene Masse bestand in einem schwärzlichgrünen theilweise porosen Glase, welches auf der Oberfläche und im Innern an manchen Stellen kleine Krystalle zeigte. Die grösseren dieser Krystalle waren leicht als Oktaëder zu erkennen, deren Flächen sehr zart, theils in einer Richtung parallel mit einer Kante gestreift waren, theils eine gestrickte Oberfläche oder auch eine Zeichnung ähnlich Taf. I. Fig. 1. zeigten. Mehrere hatten eingesunkene Flächen, so dass sie gleichsam das Skelet eines Oktaëders darstellten, wie dieses häufig an Krystallen von Alaun, arseniger Säure u. s. w. vorkommt.

Einige Drusenräume waren bedeckt mit einer Menge kleiner Krystalle, an welchen vorzüglich eine hexagonale gestreifte Fläche zu erkennen war, ähnlich Fig. 2. Der Mittelpunct dieser Fläche war zum Theile zu einer sehr stumpfen Ecke hervorgehoben, wo alsdann die gestreiften Dreiecke eine Art von hexagonaler Pyramide bildeten. Diese sonderbaren Krystalle scheinen aus einer Verbindung mehrerer Oktaëder entstanden zu seyn, welche nach einem bestimmten Gesetze stattfindet. Wenn sich nämlich sechs auf einer Fläche ruhende Oktaëder so aneinander reihen, dass

jedes derselben gegen das vorhergehende um 60° gedreht ist (Taf. I. Fig. 3.), so schliesst sich das sechste Individuum genau wieder an das erste an. Durchdringen sich dabei diese Oktaëder, auf eine ähnliche Art, wie es bei Zwillingen häufig vorkommt, bis die parallelen Kanten zusammenstossen: so entsteht ein regelmässiges Hexagon, und die verschiedenen Individuen, welche es bilden, werden aus den besonderen Streifungen erkannt. Dass das Centrum des Hexagons etwas hervorgehoben ist, und also die Flächen der einzelnen Individuen nicht vollkommen in einer Ebene liegend erscheinen, hat wahrscheinlich seinen Grund nur in der drusigen Oberfläche der Individuen. Das Gesetz dieser Anordnung, dass ein Individuum gegen das andere um 60° gedreht ist, kommt bei Hemitropieen und Durchkreuzungszwillingen des tesseralen und rhomboëdrischen Systems häufig vor, doch haben im Uebrigen selten die Individuen die beschriebene Stellung gegen einander.

Wiewohl Oktaëder in der Krystallreihe des Granats möglich sind, so hat man sie in der Natur bis jetzt nicht beobachtet und es scheint diese Krystallisation des geschmolzenen Melanits auf eine veränderte Anordnung der Mischungstheile und auf die darauf sich gründende Empfänglichkeit für die Einwirkung von Säuren hinzudeuten.

Auffallend ist die Uebereinstimmung dieser Krystalle mit denen, welche *Klaproth* vom Vesuvian vom Vesuv erhalten hat. Er sagt: „Im Kohlentiegel dem stärkern Feuergrade des Porcellanofens ausgesetzt, schmilzt der Vesuvian zum dichten, klaren, stark glänzenden, fast farblosen Glase, mit einer etwas trüben und aus sehr kleinen, niedrigen, mit 4 dreiseitigen, höchst fein gestreiften Flächen zugespitzten Erhöhungen drusig gebildeten Rinde."

Das feine Pulver des geschmolzenen Melanits hat eine gelblichgrüne Farbe. 25 Gr. davon wurden im Kolben aufgelöst und auf die gewöhnliche Art mit kohlensaurem Kalke gefällt. Da sich viel Eisenoxyd ausschied, so forschte ich nur nach der Quantität des enthaltenen Oxyduls. Ich erhielt aus der oxydirten, von dem Präcipitate mit kohlensau-

rem Kalke getrennten Auflösung, noch 0,35 Eisenoxyd, welche also 1,25 p. C. Eisenoxydul entsprechen.

Da die vorhandenen Analysen des Melanits sehr gut übereinstimmen und nicht wohl ein Zweifel über die Identität der von mir untersuchten Krystalle mit den von *Klaproth* und *Vauquelin* analysirten stattfinden kann, so hielt ich eine Wiederholung dieser Analysen für überflüssig. Nach der nöthigen Correction erhält man also für den Melanit nachstehende Zusammensetzung.

Analyse von	*Klaproth*		Sauerstoffgehalt.		von *Vauquelin:*		Sauerstoffgehalt.	
Kieselerde	35,50	„	18,44	„	34,00	„	17,66	
Thonerde	6,00	„	2,80	„	6,40	„	2,98	9,91
Eisenoxyd	25,62	„	7,85	„	22,60	„	6,93	
Kalkerde	32,50	„	9,13	„	33,00	„	9,27	
Eisenoxydul	1,25	„	0,28	„	1,25	„	0,28	9,88
Manganoxydul	0,40	„	—	„	1,50	„	0,33	
	101,27				98,75			

Diese Mischung stimmt also mit der eines Granats von der Formel $\left.\begin{matrix}F\\A\end{matrix}\right\}Si + \left.\begin{matrix}C\\f\\mn\end{matrix}\right\}Si$ überein.

---

2. *Ueber den Humboldtilit,*

vom

Professor Dr. *Fr. von Kobell.*

Unter den im *Prodromo della Mineralogia vesuviana* von *Monticelli* und *Covelli* zuerst beschriebenen neuen Mineralien, findet sich auch ein Silicat, welches die Verfasser, zu Ehren des berühmten *Alexander von Humboldt*, *Humboldtilit* genannt haben.

Da ich im Besitz eines schönen Exemplars von diesem Minerale bin, so war mir eine genaue Vergleichung mit den Angaben obiger Mineralogen möglich und ich kann desshalb einen kleinen Beitrag zur Kenntniss desselben liefern.

Der Humboldtilit gehört seiner Krystallisation nach zum quadratischen Systeme. *Monticelli* und *Covelli* haben als Stammform ein quadratisches Prisma angenommen, in welchem sich die Axe zu einer Seite der Basis verhält wie 20 : 39. Sie geben keine Flächen und Winkel an, welche dieses Verhältniss bestimmen.

Ich habe an einigen Krystallen kleine Abstumpfungsflächen der Randkanten der Prismen bemerkt, welche nach einer annähernden Messung mit dem Reflexionsgoniometer zu den basischen Flächen unter einem Winkel von 146° geneigt sind. Genau liessen sich diese Krystalle nicht messen, da die Abstumpfungsflächen nicht sehr glänzend und etwas concav waren. Uebrigens fand ich diesen Winkel bei vier gemessenen Krystallen.

Somit ergiebt sich als Stammform eine Quadratpyramide, deren Scheitelkantenwinkel 133° 25′, und die Randkantenwinkel 68° messen. Das Verhältniss der halben Axe zur halben Diagonale der Basis ist 0,4769 : 1.

Die übrigen von *Monticelli* und *Covelli* benannten Formen sind folgende:

1. *Primitiva* . . . ∞P, oP.
2. *Peri—esaedra* . . ∞P. ∞P∞. oP, zwei Flächen nicht ausgebildet.
3. *Peri—ottaedra* . . ∞P. ∞P2. oP, vier Flächen von ∞P2 nicht ausgebildet.
4. *Peri-dodecaedra* . wahrscheinlich ∞P. ∞P2. oP.
5. *Peri-diottaedra* . . ∞P. ∞P2. ∞P∞. oP.

Diese letztere Form ist sehr häufig, die Seitenkantenwinkel lassen sich genau messen und sind $160\frac{1}{2}°$ und $154\frac{1}{2}°$.

Zum Theile sind die Prismen tafelartig verkürzt. Die Krystalle zeigen deutliche Blätterdurchgänge nach *oP*.

Sie sind halbdurchsichtig - durchscheinend.

Der Bruch ist muschelig - uneben.

Glanz glasartig, auf Bruchflächen ein wenig zum Fettglanz geneigt.

Hart ungefähr wie Apatit, spröde und leicht zerbrechlich.

Spec. Gew. = 3,104 nach *Monticelli*.

Die Farbe ist lichte gelblich, graulichgelb, in unreinen Krystallen auch grau.

Vor dem Löthrohr in der Pincette schmilzt der Humboldtilit ziemlich leicht, mit geringem Aufblähen und Blasenaustreiben, zu einem etwas blasigen, glänzenden, durchscheinenden Glase, welches die Farbe des Minerals oder einen Stich ins Grauliche und Grünliche hat.

Im Borax ist er langsam auflöslich zu einem farblosen Glase.

Vom Phosphorsalze wird er zerlegt.

Das Pulver wird von der Salzsäure sehr leicht und vollkommen aufgelöst und bildet daher eine ausgezeichnete Gallerte. Dieses geschieht ebenso vor, als nach dem Glühen. Die Analyse von *Monticelli* und *Covelli* gab:

Kieselerde	54,16
Kalkerde	31,67
Talkerde	8,83
Thonerde	0,50
Eisenoxyd	2,00
Verlust	2,84
	100,00.

Sie berechnen daraus die Formel $3\ C\ Si^2 + Mg\ Si^3$.

Da ich mich durch einige Versuche überzeugt hatte, dass dieses Mineral nicht nur eine merkliche Quantität Thonerde, sondern auch Natrum mit Spuren von Kali enthalte, so unternahm ich eine quantitative Analyse desselben.

Das Alkali war *Monticelli* und *Covelli* bei der qualitativen Untersuchung entgangen und sie haben daher das Mineral mit Kali aufgeschlossen, was freilich unbegreiflich ist, da es sich nach ihrer eigenen Angabe in Säuren sehr leicht auflöst.

Der Gang meiner Analyse war folgender:

25 Gr. zu einem groben Pulver zerrieben, wurden in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung zur Gallerte eingedampft, diese eingetrocknet, dann mit salzsäurehaltigem Wasser digerirt und so die Kieselerde geschieden. Sie war vollkommen rein.

Die saure verdünnte Auflösung wurde mit kohlensau-

rem Ammonium neutralisirt. Es fiel Thonerde und Eisenoxyd nieder, welche auf die gewöhnliche Art mit Kali getrennt und weiter bestimmt wurden.

Hierauf wurde die Kalkerde mit kleesaurem Ammonium gefällt, die Flüssigkeit nach Scheidung des Präcipitats zur Trockene verdampft und der Rückstand ausgeglüht. In Wasser löste sich der grösste Theil davon wieder auf. Das vom Wasser ungelöste wurde in Salzsäure aufgelöst (*a*). Die wässerige Auflösung wurde mit essigsaurem Silberoxyde zur gänzlichen Präcipitation der Salzsäure versetzt, filtrirt, die Flüssigkeit zur Trockene abgedampft und der Rückstand geglüht. Das Alkali wurde mit Wasser ausgezogen, mit Salzsäure gesättigt und weiter bestimmt. Der Rückstand, welcher zum Theil in metallischem Silber bestand, wurde mit Salzsäure digerirt, die Auflösung zu der in (*a*) erhaltenen gegossen und im Sieden mit kohlensaurem Kali die Talkerde präcipitirt.

Mit einer andern Menge des Pulvers wurde noch die Talkerde besonders bestimmt und ebenso das Alkali. Bei Bestimmung des letztern wurde das Mineral in Salpetersäure aufgelöst, nach Fällung der Erden mit Aetzammonium und kohlensaurem Ammonium die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand ausgeglüht und dann mit trockenem kohlensaurem Ammonium gehörig zersetzt.

Zur Ausmittelung des Oxydationszustandes des Eisenoxydes, welches nur in geringer Quantität darin enthalten ist, wurde eine kleine Portion des Minerals im Glaskolben in Salzsäure aufgelöst und mit kohlensaurem Kalke präcipitirt. Der Niederschlag von der Kieselerde und Thonerde war vollkommen weiss, und die Auflösung gab mit Aetzammonium ein grünliches Präcipitat von Eisenoxydul.

Die erhaltenen Resultate der Analyse sind folgende:

			Sauerstoffgehalt.
Kieselerde	43,96	„	21,83
Thonerde	11,20	„	5,23
Kalkerde	31,96	„	8,97
Talkerde	6,10	„	2,36
Eisenoxydul	2,32	„	0,53
Natrum	4,28	„	1,09
Kali	0,38	„	0,06
	100,20.		

Hieraus ergiebt sich die Formel

$$\dot{N}\,Si^3 + 5\,A\,Si + 12\left.\begin{matrix}C\\Mg\\f\end{matrix}\right\}Si$$

Der Humboldtilit findet sich in den Höhlungen und Drusenräumen eines lavaartigen Gesteins in Begleitung von Augit, welchen die Krystalle auch zuweilen einschliessen.

---

3. *Vermischte chemische und mineralogisch-krystallographische Bemerkungen,*

von

Demselben.

1. *Ueber die Präcipitation von Silicaten aus der salzsauren Auflösung durch kohlensauren Kalk.*

Wenn Kieselkali oder eine Auflösung von Wasserglas mit Salzsäure übersättigt wird, so wird durch kohlensauren Kalk die Kieselerde nicht immer ganz leicht gefällt. Die Flüssigkeit darf nicht gar zu verdünnt seyn und muss erwärmt werden. Die gefällte Kieselerde löst sich nicht wieder in Säuren auf, sondern bleibt in gelatinösen Klumpen zurück. Ebenso verhält sich die Kieselerde, welche man aus einer Auflösung vom Wollastonit ($C\,Si^2$) gefällt hat.

Wenn aber die Auflösung ausser der Kieselerde noch eine durch kohlensauren Kalk fällbare Basis enthält, so präcipitirt sich immer ein Silicat aus dieser Basis und der

Kieselerde, und dieses löst sich dann in Salzsäure wieder vollkommen auf und gelatinirt.

So wird aus einer Auflösung von geschmolzenem Almandin ($A\ Si + f\ Si$) ein Thonsilicat $A\ \acute{Si}$ gefällt, aus einer Auflösung von Lievrit ($Fe\ Si + 2 \left.\begin{matrix} f \\ C \end{matrix}\right\} \acute{Si}$) fällt ein Eisenoxydsilicat nämlich $Fe\ Si^2$ nieder und aus einer Auflösung des Humboldtilits präcipitirt sich $A\ Si^4$. Alle diese Niederschläge enthalten übrigens wahrscheinlich auch chemisch gebundenes Wasser. Sie lösen sich leicht und vollkommen in Salzsäure auf und gelatiniren.

II. *Krystallformen des salzsauren Baryts.*

Die Krystalle des salzsauren Baryts gehören zum rhombischen System und sind denen des schwefelsauren Baryts sehr ähnlich *).

---

*) Da ich das Journal von *Brewster* nicht zur Einsicht bekommen konnte, so war es mir nicht möglich, das zu vergleichen, was von *Haidinger* hierüber bemerkt wurde. (Vgl. a. a. O. 1824. Vol. I. S. 101). *v. K.*

Der Vergleichung halber mögen *Haidinger's* a. a. O. mitgetheilte Beobachtungen hier wörtlich folgen:

„*Form*, prismatisch. *Grundform*, ungleichseitige vierseitige Pyramide (Taf. I. Fig. 6.) $P = 131° 0'$; $98° 10'$; $101° 39'$. Das Verhältniss der drei Linien $AM : BM : CM = a : b : c = 1 : \sqrt{2{,}32} : \sqrt{0{,}93}$. Drei der beobachteten Combinationen sind in den Fig. 7, 8 und 9 dargestellt. Ausser der Grundform enthalten sie noch folgende einfache Gestalten:

$\breve{P}r$ (a) $= 113° 26'$ — $\overline{P}r$ (h) $= 87° 5'$

$\breve{P}r + 1$ (b) $= 74° 32'$ — $P + \infty$ (g) $= 115° 19'$

$\frac{3}{4}\ \ddot{P}r + 2$ (c) $= 53° 50'$ — $(\breve{P}r + \infty)^3$ (f) $= 76° 36'$

$Pr + \infty$ (d) — $(\breve{P} + \infty)^3$ (e) $= 55° 40'$

Die Winkel der horizontalen Prismen begrenzen die Hauptaxe der Combinationen, die Winkel der verticalen Prismen aber die seitlichen stumpfen Ecken der Stamm-Pyramide."

„*Blätterdurchgang*, $\breve{P}r + \infty$ vollkommen und leicht zu erhalten. Auch einige undeutliche Durchgänge in der Richtung von $P - \infty$, $\overline{P}r$ und $\overline{P}r + \infty$ sind vorhanden. *Bruch* mu-

Die von mir gemessenen Winkel sind folgende:

m : m = 92° 30′ (Taf. I. Fig. 4 u. 5.)
m : z = 156° 20′
o : p = 122° 40′
l : p = 142°
d : p = 140°
u : p = 121°

Die Flächen *z* gehören einer Rhombenpyramide an, welche man als Stammform annehmen kann. Ich habe die Krystalle so gestellt, dass die Flächen *p* als verticale Abstumpfungsflächen der spitzeren Randecken von *z* erscheinen. Die Stellung ist dann ganz die nämliche, wie sie *Naumann* beim schwefelsauren Baryt angenommen hat, und ich habe in meiner *Charakteristik der Mineralien* auch den Grund angegeben, warum mir diese Stellung vor anderen einen Vorzug zu verdienen scheint. Man bemerkt nämlich durch die Flächen *p* im polarisirten Lichte nicht die Bilder, welche bei anderen rhombisch krystallisirten Mineralien, wie z. B. beim Topase durch die zur Hauptaxe der Krystalle

---

schelig. *Oberfläche* im Allgemeinen glatt, $\breve{P}r + \infty$ bisweilen gestreift, parallel gegen die Kanten der Combination mit a, b, c und mit e, f, g."

„*Doppelte Strahlenbrechung*, zwei Axen. *Glanz* glasartig, zum Perlenglanze neigend, besonders auf $\breve{P}r + \infty$. *Farbe* und *Strich* weiss. *Durchsichtig*."

„*Härte* = 2,00 . . . 2,25. *Schneidbar*. *Geschmack* kühlend und etwas bitter."

„*Bemerkungen*. — Die Krystalle des salzsauren Baryts sind denen des Schwerspaths sehr ähnlich, sowohl in Hinsicht auf Form als Spaltbarkeit. Sie unterscheiden sich aber in ihren Winkeln, wie aus nachfolgender Vergleichung einiger ihrer Prismen hervorgeht:

	Schwerspath.	Salzsaurer Baryt.
$\breve{P}r$	= 105° 6′;	= 113° 26′
$\bar{P}r$	= 78° 18′;	= 87° 5′
$(\breve{P}r + \infty)^3$	= 77° 27′;	= 76° 36′.

„Graf *Bournon* hat die erste Notiz von den Formen dieses Salzes gegeben in seinem *Catalogue* S. 187."

Schw. - Sdl.

rechtwinklichen Flächen gesehen werden; sie kommen aber zum Vorschein, wenn man bei verticaler Stellung von *p* durch angeschliffene horizontale Flächen sieht. Dieses Verhalten konnte ich zwar an den Krystallen des salzsauren Baryts nicht völlig ausmitteln, da sie immer durch Vorherrschen von *p* tafelartig erscheinen und sehr dünn sind, doch zeigten sich durch diese Flächen, wie beim schwefelsaurem Baryt, keine Bilder.

Die Dimensionen und Winkel *) von $z = P$ sind folgende:

a : b : c = 0,6338 : 1 : 0,6067

Scheitelkantenwinkel	= 132° 40′	u. 97° 9′ 16″
Randkantenwinkel	= 101° 25′ 16″	
Winkel der Basis	= 117° 30′ 26″	u. 62° 29′ 34″

Die übrigen beobachteten Flächen sind

m . . . . $\bar{P}\infty$ . . . . 92° 30′ zum anliegenden m (Taf. I. Fig. 4 und 5.)

o . . . . $\breve{P}\infty$ . . . . 115° 16′ zum anliegenden o

l . . . . $2\breve{P}\infty$ . . . . 76° 38′ über o

u . . . . . . ∞P . . . . . . 117° 30′ 26″

d . . . . . . $\infty\breve{P}2$ . . . . . 78° 59′ 10″

p . . . . $\infty\breve{P}\infty$

Die vorkommenden Combinationen sind:

1) $\bar{P}\infty.\ \breve{P}\infty.\ \infty\breve{P}\infty.\ \infty\breve{P}2.$

2) Dieselbe mit ∞P, dessen Flächen nur sehr klein und als Zuschärfungen der Kante zwischen *d* erscheinen.

3) $P.\ \bar{P}\infty.\ \breve{P}\infty.\ \infty\breve{P}2.\ \infty\breve{P}\infty$, von den P Flächen häufig nur die Hälfte ausgebildet.

4) Die vorige mit $2\breve{P}\infty$.

Die Krystalle sind tafelartig durch Vorherrschen von $\infty\breve{P}\infty$. Sie zeigen deutliche Blätterdurchgänge nach diesen Flächen, aber nicht wie der schwefelsaure Baryt nach $\bar{P}\infty$.

*) Die Pyramide wurde aus dem gemessenen Winkel von $m : m$ und $m : z$ berechnet.

(Fortsetzung folgt.)

4. *Ueber Ammoniakbildung durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Salpetersäure*,

von

J. F. W. Johnston *)

Aus den Beobachtungen von *Priestley*, *Davy* und *Austin* ist es bekannt, dass Mischungen von Salpetergas und Schwefelwasserstoffgas unter gewissen Umständen durch Austausch ihrer Bestandtheile Ammoniak und Schwefelsäure erzeugen; doch kenne ich keine Versuche, welche zeigen, dass sich mit Schwefelwasserstoff und flüssiger Salpetersäure dasselbe zuträgt. Die gewöhnliche und wohlbekannte Wirkung der Salpetersäure auf den Schwefel in allen seinen Zuständen besteht in einer Oxydation des letztern, wodurch die Säure selbst zu einem niederern Oxyd und zuweilen auch, wiewohl selten, zu reinem Stickgase reducirt wird. *Vogel* hat directe Versuche über die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf den gasförmigen Schwefelwasserstoff angestellt, und daraus den Schluss gezogen, dass die Säure den Wasserstoff und einen Theil des Schwefels oxydire, während der andere Theil in Gestalt von Flocken niedergeschlagen werde. Die beträchtliche Ammoniak-Erzeugung entging ihm.

Ich löste Kobaltkies von Skyteryd, welcher bereits auf den Kobaltwerken von Fossum in Norwegen geröstet worden war, in Salpetersäure auf, und liess durch die Lösung einen lebhaften und anhaltenden Strom von Schwefelwasserstoffgas streichen, um das rückständige Arsen zu fällen. Die filtrirte Lösung wurde zur Trockene verdampft, von Neuem aufgelöst und zum Krystallisiren hingestellt. Neben dem Kobaltsalze hatte sich noch eine grosse Gruppe von schönen, durchsichtigen regelmässigen Oktaëdern, welche blass röthlich gefärbt waren, abgelagert. Bei der Prüfung ergab sich, dass diese Krystalle schwefelsaures Eisen-

---

*) Aus *Brewster's Edinb. Journal of Science* etc. (Jan.) 1831. N. S. No. XI. S. 67 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

oxyd-Ammoniak waren, ein Salz, welches von *Thomson* mit vielem Fuge zu den Alaunen gestellt worden ist.

Es entstand nun die Frage, woher das Ammoniak entstanden sey; die einzige Quelle desselben schien in dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffs und dem Stickstoffe der Säure zu liegen. Folgende Experimente zeigen, dass dem wirklich so ist, und dass man diese Erscheinung nach Belieben wieder hervorbringen kann.

1) Ein Theil krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul wurde in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und die Lösung der Einwirkung eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas unterworfen. Die Flüssigkeit wurde farblos und Schwefel fiel nieder. Durch Erhitzen wurde das Eisen von Neuem oxydirt und durch einen zweiten Strom des Gases abermals entfärbt. Man filtrirte und verdampfte; es blieb ein gelblich weisses Salz nebst viel freier Schwefelsäure zurück. Dieses Salz ist etwas schwer löslich, wurde aber etwas Wasser zugesetzt und die Schale bei Seite gestellt, so bildeten sich allmälig regelmässige Oktaëder, welche die schöne röthliche Farbe besitzen, die dem schwefelsauren Eisenoxyd-Ammoniak eigenthümlich ist, wenn es aus einer sauren Auflösung herauskrystallisirt ist.

2) Eine halbe Unze Salpetersäure wurde mit einer Unze Wasser verdünnt und der Einwirkung eines langsamen, mehrere Stunden hindurch fortgesetzten Stromes von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt. Schwefel fiel nieder, und die rückständige Flüssigkeit entwickelte beim Zusatze von überschüssigem Kali einen entschiedenen Geruch nach Ammoniak. Die Erzeugung von Ammoniak ist also nicht von einer prädisponirenden Wirkung eines dritten Körpers, wie z. B. des Eisens im ersten Versuch, abhängig, sondern allein von der wechselseitigen Gegenwirkung der beiden zusammengesetzten Körper, woraus das Ammoniak seine constituirenden Theile bezieht.

3) Um sich das Ammoniak in beträchtlicher Menge zu verschaffen, nehme man eine Unze Salpetersäure, welche mit ihrem gleichen Volume Wasser verdünnt ist, und leite einen raschen Strom von Schwefelwasserstoffgas hin-

durch. Es findet in diesem Falle bedeutende Wärmeentwickelung Statt, es entweichen Salpetergas und Schwefeldämpfe, und es lagert sich sogleich eine geschmolzene Schicht Schwefels auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Filtrirt man die Lösung und verdampft sie bis keine Salpetersäure mehr entweicht, so bleibt eine Lösung von Schwefelsäure zurück, worin sich beim Erkalten die Anwesenheit von Ammoniak offenbart, durch das Erscheinen von kleinen, schwimmenden Krystallen, welche wahrscheinlich schwefelsaures Ammoniak waren, aber nicht abgeschieden werden konnten.

Kaustisches Kali, im Ueberschusse zugesetzt, entwickelte Ammoniak; ein netteres Reagens für letzteres Alkali ist aber das schwefelsaure Eisen. Zu der einen Hälfte der obigen rückständigen Flüssigkeit wurde eine Auflösung des schwefelsauren Eisenoxydes zugesetzt, das Ganze dann bis fast zur Trockene verdampft und hierauf mit etwas Wasser bei Seite gestellt. Man erhielt binnen wenigen Tagen eine grosse und schöne Gruppe von Alaunkrystallen. Diese Entdeckungsweise des Ammoniaks in sauren Lösungen, welche sich auf die Leichtigkeit gründet, womit jene Krystalle sich darstellen lassen, kann bei der quantitativen Analyse zuweilen gute Dienste leisten. Sie kann benützt werden, um die Quantität des Alkalis in solchen Körpern zu bestimmen, welche weiter keine fixe Substanz enthalten, und in gewissen Fällen, wo das Gewicht der fixen Substanz bereits bestimmt worden ist, insoferne nämlich das Doppelsalz bei einer weit niedrigern Temperatur, als diejenige ist, wo das darin enthaltene schwefelsaure Ammoniak zerlegt zu werden beginnt, sein Wasser verliert und eine trockene weisse Masse bildet.

4) Schwefelwasserstoffgas durch eine kalte concentrirte Lösung von neutralem salpetersauren Baryt geleitet, wird langsam aber merklich zersetzt; die Lösung wird trübe, und es bildet sich ein Niederschlag von Schwefel und schwefelsaurem Baryt. In einer heissen Lösung ist die Wirkung schneller und der Niederschlag ist bedeutender; hatte man die Lösung durch einen Zusatz von Salpetersäure

angesäuert, so geht die Zersetzung mit grösserer Leichtigkeit und Schnelligkeit vor sich. Die filtrirte und zu einem kleinen Volum eingeengte Lösung entwickelt, beim Zusatze von überschüssigem Kali, den Geruch nach Ammoniak. In diesem Fall also tritt die Schwefelsäure, so wie sie sich bildet, in Verbindung mit dem Baryt und fällt nieder, und das Ammoniak bleibt als salpetersaures Salz in der Flüssigkeit zurück.

Diese Beobachtungen sind der Aufmerksamkeit der analytischen Chemiker nicht unwerth. Sie zeigen, dass in allen Fällen, wo Schwefelwasserstoffgas durch solche Lösungen geleitet wird, welche Salpetersäure, entweder frei oder gebunden, enthalten, Bildung von Schwefelsäure und Ammoniak in mehr oder minder grosser Menge erwartet werden kann. Wenn sich also in einer Flüssigkeit Substanzen vorfinden, worauf das eine oder das andere dieser Producte einen nachtheiligen Einfluss ausüben kann, so wird es nöthig seyn, sich vor ihrer Erzeugung in Acht zu nehmen.

Bleihaltige Auflösungen werden gemeiniglich mit Salpetersäure angesäuert, und enthalten wohl auch oft keine andere Säure; das schwefelsaure Blei, welches dann beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas entsteht und mit dem Schwefelmetall niederfällt, kann eine der Ursachen seyn, warum das Gewicht des Schwefelmetalls nicht bestimmt werden kann und eine Verwandlung des Ganzen in schwefelsaures Salz erforderlich wird. Wäre auch kein freier Schwefel in dem trockenen Schwefelmetalle vorhanden, so ist es einleuchtend, dass eine sehr kleine Menge schwefelsauren Bleioxydes doch einen erheblichen Gewichtsüberschuss hervorbringen muss.

Dieselbe Bemerkung ist auch auf solche Lösungen anwendbar, welche Baryt enthalten; indem gemeiniglich Schwefelwasserstoffgas angewandt wird, um letztern vom Blei zu trennen, so kann eine geringe Beimischung von schwefelsaurem Baryt das Gewicht des niedergefallenen Schwefelbleis sehr vergrössern.

In Bezug auf das Ammoniak, können Fälle vorkommen, wo es, in einiger Menge erzeugt, die vollständige

Fällung einer aufgelösten Substanz verhindern kann. Kleine Mengen von Magnesia, oder Mangan-, Kobalt- und Nickeloxyd können uns entgehen und Irrthümer in den Resultaten veranlassen.

Aber ganz besonders bei den Analysen der salpetersauren Salze, wo man die genaue Bestimmung der Salpetersäure zur Absicht hat, ist die Erzeugung sowohl von Ammoniak als auch von Schwefelsäure geeignet, Irrungen herbeizuführen. Das von *Rose* empfohlene Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure in solchen salpetersauren Metallsalzen, gleichviel löslichen oder unlöslichen, welche durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und niedergeschlagen werden können, besteht darin, dass man dieselben, entweder in Auflösung, oder als feines Pulver in Wasser vertheilt, der Einwirkung eines Stromes von diesem Gas unterwirft. Es entsteht ein Schwefelmetall, die Salpetersäure wird frei, und bleibt in der Auflösung unverbunden. Die Flüssigkeit wird filtrirt, mit Barythydrat gemischt und langsam zur Trockene verdampft. Der überschüssige Baryt zieht Kohlensäure aus der Luft an, und wird dadurch unlöslich; „zugleich auch verwandelt sich die kleine Menge von Schwefelbaryum, welche durch den aufgelösten Schwefelwasserstoff gebildet worden ist, durch Oxydation zuerst in unterschwefeligsaure und zuletzt in schwefelsaure Baryterde." Der salpetersaure Baryt wird aufgelöst, der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, und aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde, die Menge der Salpetersäure berechnet. (*Rose's* Handb. der analytischen Chemie B. 2. S. 478.)

Nun zeigen aber die obigen Versuche, dass die Gegenwart freier Salpetersäure die Erzeugung von Ammoniak veranlasst. Ein Theil der Säure wird daher vom Schwefelwasserstoff zerlegt und entgeht folglich der Bestimmung. Die Erzeugung von einem Gran Ammoniak kann einen Verlust von gegen drei Gran Salpetersäure verursachen, denn die Aequivalente dieser beiden Körper verhalten sich zu einander wie 2,125 : 6,75. Auch ist es mehr als wahrschein-

lich, dass die von *Rose* in obiger Stelle seines Buchs erwähnte Oxydation des Schwefelbaryums zum Theil durch den Sauerstoff der Salpetersäure hervorgebracht wird, in welchem Falle hierin noch eine andere Quelle des Irrthums liegen würde.

Bei der Ausführung von Mineralanalysen wird man am wenigsten Gefahr laufen, der in gegenwärtiger Abhandlung erwähnten Quelle von Irrthümern ausgesetzt zu seyn: 1) wenn man sich so selten als möglich der Salpetersäure als Auflösungsmittel bedient; 2) wenn man die Lösungen, welche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases unterworfen werden sollen, durch einen so geringen Ueberschuss von Salpetersäure ansäuert als nur irgend möglich, und 3) wenn man das Einströmen des Gases nicht länger, als absolut nothwendig ist, fortsetzt. Mit Hülfe dieser Vorsichtsmassregeln wird man die Fehler, wo solche sich etwa einschleichen, doch auf sehr kleine Werthe reduciren.

---

5. *Chemische Untersuchung der muriatischen Quelle zu Schieder bei Meinberg im Lippe'schen,*

von

Rudolph Brandes.

Ungefähr anderthalb Stunden von Meinberg, einem bekannten reizenden Badeort im Fürstenthume Lippe, am Fusse des mit dichten Laubholze bewachsenen Essenberges, aus von Keupergeröllen überdecktem Muschelkalke hervorquellend, am nordwestlichen Ufer der Emmer, wenige Fusse über dem Spiegel dieses Flusses erhaben, entspringt die Quelle, welche unter dem Namen des *Meinberger Mineral-Salzwasser* früher in Ruf war und viel getrunken wurde, gegenwärtig zwar mehr als Zusatz zu den Bädern gebraucht wird, aber in neuesten Zeiten auch wieder mit Erfolg als innerlich zu gebrauchendes Mineralwasser, in Verbindung mit dem Meinberger Neubrunnen, in Anwendung kömmt.

Die salzige Beschaffenheit dieses Wassers musste natürlich schon lange bekannt seyn; auch wollte im Anfange des vorigen Jahrhunderts der damalige Besitzer des adelichen Gutes Wölbel diese Quelle auf Kochsalz benützen; doch führte er diese Idee nicht aus, wahrscheinlich weil er den Gehalt derselben zur Benützung auf Kochsalz für nicht reichlich genug hielt. Im Jahr 1792 interessirte sich Dr. *Trampel* damaliger Brunnenarzt zu Meinberg für diese Quelle und benützte dieselbe für die Meinberger Heilanstalten nicht ohne Erfolg.

Westrumb, der so viele Mineralquellen unserer Gegend untersuchte, hat auch das Wasser dieser Quelle einer Analyse unterworfen *) und die Bestandtheile in *einem* Pfunde desselben angegeben, wie folgt:

Salzsaure Bittererde	$5\frac{5}{16}$	Gran.
Kochsalz	$49\frac{1}{2}$	—
Glaubersalz	8	—
Schwefelsaurer Kalk	16	—
Kohlensaurer Kalk	$7\frac{4}{10}$	—
Kohlensaure Bittererde	$1\frac{1}{8}$	—
Eisenkalk	$\frac{1}{8}$	—
Harz	$\frac{3}{16}$	—
	$82\frac{7}{25}$	Gran.

Chemische Untersuchung.

Ich übergehe die vorläufigen Versuche, welche ich mit dem Wasser dieser Quelle angestellt habe, da sich selbige aus der Analyse von selbst folgern lassen.

Bestimmung der gasförmigen Bestandtheile.

Dass das Wasser keinen bedeutenden Gehalt von Kohlensäure führt, zeigt schon die Beschaffenheit desselben in der Quelle. Im August 1830 stellte ich einen Versuch rücksichtlich der Gasbestimmungen der Quelle an. Eine Glaskugel von 10,2 K. Z. Capacität gab, mit dem Mineralwas-

*) Chemische Untersuchung des Mineral-Salzwassers bei Meinberg in *Westrumb's kleinen physikal. chem. Abhandl.* Bd. II. Heft 2. S. 70.

ser unter dem Spiegel der Quelle gefüllt, und nach Verbindung mit der Gasleitungsröhre und dem pneumatischen Quecksilberapparate gekocht, 3,8 K. Z. Kohlensäure. Hiernach enthalten 100 K. Z. dieses Wassers 37,25 K. Z. Kohlensäure.

Bestimmung der festen Bestandtheile.

A.

10 Pfund des Wassers wurden verdunstet. Es hinterblieb ein bedeutender Rückstand. Dieser zeigte auf der untersten Schicht ein erdiges Ansehen, war wenig gelblich gefärbt; darauf wurde er blätterig und faserig krystallinisch; die oberste Schicht bestand meist aus kubischen Krystallen von Kochsalz. Dieser Salzrückstand wurde mit mässig erwärmtem Wasser ausgezogen und die Auflösung von den ungelösten Erden durch ein Filter geschieden.

B.

a) Die Auflösung von *A* wurde bis zu einem Gewichte von 3000 Gran mit Wasser versetzt, und in mehrere Theile getheilt:

b) 1000 Gran dieser Auflösung wurden mit noch mehr Wasser verdünnt und dann mit salpetersaurem Silber versetzt, so lange bis dadurch kein Niederschlag mehr entstand. Dieser war sehr bedeutend, wurde auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, und dann mit Ammoniakliquor behandelt. Er löste sich darin bis auf einen geringen Rückstand auf, welcher 0,4 Gr. wog und keinen Gehalt von Schwefelsilber zeigte. Er wurde in einem Platinlöffelchen mit etwas Aetzkali zusammengeschmolzen, die erkaltete Masse in Wasser aufgeweicht und die filtrirte Flüssigkeit mit etwas Stärkmehl und Chlor versetzt. Nach einiger Zeit hatte sich ein deutlich violet gefärbter Ring von Iodstärkmehl abgeschieden. Die erhaltene Menge Iodsilber zeigt 0,214 Gran Iod an.

c) Die Auflösung des Chlorsilbers in Ammoniakliquor von *b* wurde mit Salpetersäure übersättigt. Hierdurch wurden 365,5 Gran Chlorsilber niedergeschlagen, die 90,279 Gran Chlor enthalten.

d) Die für weitere Analysen bestimmte Flüssigkeit von *b* wurde vom Silberüberschusse durch Chlorwasserstoffsäure befreit und hierauf mit Chlorbaryum versetzt, wodurch 30 Gran schwefelsauren Baryts abgeschieden wurden. Diese sind ein Aequivalent für 10,292 Gr. Schwefelsäure.

e) Die rückständige Flüssigkeit von *d* wurde vom Barytüberschusse befreit und mit kohlensaurem Natron zur Trockene abgeraucht. Beim Wiederauflösen der Salzmasse blieb ein Rückstand von kohlensauren Erden der 11,6 Gran wog. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde neutralisirt, mit etwas Platinchlorid vermischt und verdunstet. Beim Wiederauflösen der Salzmasse zeigte sich ein geringer Theil unaufgelöst, welcher durch seine röthlichgelbe Farbe und krystallinisch-körnige Beschaffenheit als Chlorplatinkalium sich zu erkennen gab und 0,076 Gr. Kali anzeigte.

f) 1000 Gr. der Auflösung aus *a* gaben durch oxalsaures Kali 2 Gr. oxalsauren Kalk, die 0,882 Gr. enthalten.

g) Aus der Flüssigkeit von *f* wurden durch Behandeln mit Aetznatronflüssigkeit 4,686 Gr. reiner Bittererde abgeschieden.

h) Die Auflösung von *g* wurde, mit phosphorsaurem Natron versetzt, verdunstet. Beim Wiederauflösen des Rückstandes blieb eine geringe Menge eines weissen Stoffs zurück der aus noch etwas Bittererde bestand. Durch theilweisses Verdunsten der davon abgeschiedenen Flüssigkeit wurde aber eine neue Trübung bewirkt, die zwar höchst unbedeutend war, indess mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen und mit kohlensaurem Natron auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, nach Austrocknen der Masse in Fluss gerieth, und völlig sich in die Kohle zog; wurde etwas von dem Trübung verursachenden Stoffe mit kohlensaurem Kobaltoxyd erhitzt, so färbte sich dieses blau. Nach diesen Resultaten stehe ich nicht an, die Gegenwart einer Spur von *Lithion* in dieser Salzquelle anzunehmen.

i) 500 Gr. der Auflösung von *a* wurden verdunstet. Sie gaben einen Rückstand, der grösstentheils in Würfeln

krystallisirt war und wenige spiessige Krystalle zeigte. Dieser Salzrückstand wog 23 Gran.

k) 500 Gr. der Auflösung von *a* wurden mit Chlor und Aether auf Brom geprüft. Es zeigte sich indessen keine Veränderung und Färbung des Aethers, welche auf einen Bromgehalt deutete. Da dieser Stoff aber so häufig in Begleitung von Chlorverbindungen in Salzquellen vorkömmt, und selbst in unserer Gegend in Pyrmont, wie in Salzuflen, so will ich dessen Anwesenheit in der Salzquelle bei Schieder zwar nicht läugnen, sondern nur bemerken, dass in diesem Versuch und in einigen anderen, die ich desshalb anstellte, die Gegenwart des Broms nicht erkannt worden ist.

l) Berechnen wir die in den vorstehenden Versuchen erhaltenen Stoffmengen auf die ganze Auflösungsmasse, so erhalten wir:

Chlor	270,837	Gran.
Schwefelsäure	30,876	—
Iod	0,642	—
Bittererde	14,060	—
Kalk	2,646	—
Kali	0,228	—
Lithion	Spuren.	

m) Diese Stoffe mit Inbegriff des zu berechnenden Natrons würden folgende binäre Verbindungen constituiren:

1) Die gefundene Bittererde als Magnium mit Chlor verbunden, würde liefern

Magnium . .	8,100	Gran.
Chlor . . .	23,902	—
	32,002	—
Wasser . .	31,121	—
	63,123	—

2) Die ganze Menge des gefundenen Chlors beträgt 270,837 Gran. Nach Abzug der eben an Magnium gebundenen 23,902 Gr. bleiben 246,935 Gr. für Natrium übrig. Hieraus resultiren

Natrium	162,576	Gran
Chlor	246,935	—
	409,511	—

3) Aus der Verbindung des Iods mit Magnium ergeben sich

Magnium	0,338	Gran
Iod	0,642	—
	0,980	—

4) Der gefundene Kalkgehalt mit Schwefelsäure verbunden liefert:

Kalk	2,646	Gran
Schwefelsäure	3,715	—
	6,361	—

5) Das Kali als schwefelsaures Kali berechnet giebt:

Kali	0,228	Gran
Schwefelsäure	0,193	—
	0,421	—

6) Da nun die Menge der durch die Analyse gefundenen Schwefelsäure 30,876 Gran beträgt, und davon an Kali und Kalk gebunden sind 3,908 Gr., so bleiben noch 26,966 Gran für Natron übrig. Hieraus gehen hervor:

Natron	21,711	Gran
Schwefelsäure .	26,966	—
	48,677	—
Wasser	61,452	—
	110,129	—

Die auflöslichen Salze welche nach vorstehender Analyse erhalten wurden, betrugen demnach im wasserleeren Zustande:

Chlornatrium	409,511	Gran
Chlormagnium	32,002	—
Iodmagnium	0,980	—
Schwefelsauren Kalk	6,361	—
Schwefelsaures Kali	0,421	—
Schwefelsaures Natron	48,677	—
	497,952.	

Die Summe der wasserleeren löslichen Salze in 10 Pfunden des Wassers, würden nach dem in *i* gefundenen Resultate betragen 6 $\times$ 83 = 498 Gran.

C.

a) Der in Wasser unauflösliche Rückstand von *A* wog

165 Gran. Er wurde mit salzsaurem Weingeist behandelt, worin er sich bis auf 85 Gr. eines weissen Rückstands auflöste.

b) Der Weingeist wurde von dieser Auflösung abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt und mit Ammoniak übersättigt. Es entstand dadurch eine sehr unbedeutende Trübung. Der Stoff, welcher dieselbe veranlasste, betrug kaum 0,1 Gran. Derselbe wurde in einige Tropfen heisser Aetzkalilauge getragen, worin ein geringer Theil sich auflöste. Das Unaufgelöste bestand in Eisenoxyd mit einer Spur Manganoxyd, wofür höchstens 0,07 Gr. kohlensaures Eisenoxydul und eine Spur Manganoxydul in Rechnung zu bringen sind. Die alkalische Auflösung zeigte bei näherer Prüfung einen geringen Gehalt von Alaunerde und Phosphorsäure an, so dass nur 0,03 Gran basische phosphorsaure Alaunerde und eine Spur von phosphorsaurem Kalke zu berechnen sind.

c) Die ammoniakalische Auflösung von *b* gab durch oxalsaures Ammoniak 77,52 Gr. oxalsauren Kalk = 34,044 Gran Kalk. Diese entsprechen:

Kalk	34,044 Gran
Kohlensäure .	26,285 —
	60,329 —

d) Die Flüssigkeit von *c* gab mit Aetzkali lange gekocht und durch fernere Behandlung 1,5 Gr. Bittererde;

Bittererde	1,500 Gran
Kohlensäure . . .	1,654 —
	3,154 —
Wasser	2,017 —
	5,171 —

e) Der in salzsaurem Weingeist ungelöste Rückstand von *a* wurde mit Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt, und darauf die Flüssigkeit von den kohlensauren Erden abfiltrirt.

f) Die alkalische Auflösung von *e* gab nach Sättigung mit Salzsäure durch Chlorbaryum 160 Gr. schwefelsauren Baryt, worin 54,888 Gr. Schwefelsäure enthalten sind.

g) Der kohlensaure Niederschlag von *e* wurde mit

Salpetersäure behandelt. Es blieben 0,45 Gr. Kieselerde zurück, mit Spuren von unzersetztem Gyps und organischer Materie, die beim Verbrennen Azotgehalt verrieth.

h) Die salpetersaure Auflösung von *g* wurde zur Trockene verdampft und mit absolutem Alkohol behandelt. Es blieb ein Rückstand von 0,125 Gr., der sich wie salpetersaurer Strontian verhielt. Die bemerkte Menge des Strontiannitrats entspricht:

Strontian . . .	0,065	Gran
Schwefelsäure .	0,050	—
	0,115	—

i) Nach Abzug der für den Strontian berechneten Menge Schwefelsäure bleiben noch von der in *f* gefundenen Menge übrig 54,838 Gran. Diese mit dem in *g* erhaltenen Kalke verbunden würden liefern:

Kalk	43,476	Gran
Schwefelsäure .	54,838	—
	98,274	—
Wasser	28,323	—
	126,597	—

Nach der vorstehenden Untersuchung enthält 1 Pfund à 16 Unzen des Wassers der Salzquelle bei Schieder:

	wasserleer	wasserhaltig
Chlornatrium	40,9511 Gr.	40,9511 Gr.
Chlormagnium	3,2000 —	6,3123 —
Iodmagnium	0,0980 —	0,0980 —
Schwefelsaures Natron	4,8677 —	11,0129 —
Schwefelsaures Kali	0,0421 —	0,0421 —
Schwefelsaures Lithion	Spuren	— —
Schwefelsauren Kalk	10,4635 —	13,4629 —
Kohlensauren Kalk	6,0329 —	6,0329 —
Kohlensaure Bittererde	0,3154 —	0,5171 —
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,0070 —	0,0070 —
Kohlensaures Manganoxydul . .	Spuren	— —
Basische phosphorsaure Alaunerde .	0,0030 —	0,0030 —
Phosphorsauren Kalk	Spuren	— —
Kieselerde	0,0045 —	0,0045 —
Organische azothaltige Materie / Extractivstoff und Erdharz . . .	Spuren	— —
	65,9862 —	78,4458 —

100 K. Z. dieses Wassers enthalten 37,25 K. Z. Kohlensäure.

Das Gewicht der Bestandtheile dieses Wassers ist nicht sehr abweichend von dem von *Westrumb* vor fast funfzig Jahren gefundenen. Auch das Verhältniss einiger Bestandtheile zeigt mit dem von diesem sorgfältigen Chemiker gefundenen sich übereinstimmend. Auffallend ist die grössere Menge von Glaubersalz, als *Westrumb* erhalten hatte, welche sich jetzt in diesem Wasser findet, und einen neuen Beleg giebt, dass die Quellen dieser Art im Laufe der Zeit ohne Zweifel Veränderungen erleiden; denn von *Westrumb's* Genauigkeit in der Analyse der Mineralwasser, habe ich, mit Berücksichtigung des Zustandes der Chemie zu seiner Zeit, sehr oft Gelegenheit gehabt mich zu überzeugen, so dass seine Angabe über den Gehalt von schwefelsaurem Natron in unserer Quelle nicht für unrichtig gehalten werden kann. Abgesehen von dem Kohlensäuregehalt ist eine grosse Aehnlichkeit dieses muriatischen Mineralwassers mit den Kissinger Ragotzi und Pandur nicht zu verkennen.

Zur organischen und medicinischen Chemie.

---

1. *Versuche und Beobachtungen über die Haematine, als rothfärbenden Stoff im Blute,*

vom

Dr. S. F. Hermbstaedt.

Die rothe Farbe des Blutes, sowohl des *venosen* als *arteriellen*, bietet ein bis jetzt noch nicht genügend erklärtes Phänomen dar.

Man hat den rothfärbenden Antheil im Blut als eine Materie eigener Art anerkannt und sie mit verschiedenen Na-

men bezeichnet, wie *Hämatine*, *Hämatogene*, *Hämatosine*, *Phänodin* und *Hämatochroid*. Was aber jene Materie ihrer chemischen Natur nach sey: ob ein *einfaches* oder ein *zusammengesetztes* Wesen? solches ist zur Zeit noch nicht mit Bestimmtheit enthüllet worden.

Wenn frisches Venenblut sich selbst überlassen wird, so trennet dasselbe sich sehr bald in drei verschiedene Theile; diese sind *Faserstoff*, *Cruor* und *Serum*. Der *Faserstoff* sondert sich theils auf der Oberfläche des Blutkuchens von selbst ab, theils macht er ein Gemengtheil des Blutkuchens aus.

Der *Cruor* oder *Blutkuchen* ist ein inniges Gemenge von *Faserstoff* und von *rothfärbendem* Stoffe des Bluts. *Berzelius* *) fand in 100 Gewichtstheilen des *Blutkuchens*, 64 Theile *rothfärbenden* Stoff und 36 Theile eines Gemenges von *Faserstoff* und von *Eiweissstoff*. In 190 Theilen des trocknen, vom *Blutwasser* möglichst befreiten, *Blutkuchens* fand *Berzelius* **) 35 Theile *Faserstoff* 58 Theile *Farbestoff* und 1,3 *kohlensaures Natron*.

Vauquelin ***) lehrte zuerst den rothfärbenden Antheil aus dem Blute von den anderweitigen Gemengtheilen scheiden. Diese Scheidung erfolgt leicht, wenn der auf einem Haarsiebe abgelaufene oder zwischen Druckpapier gelind ausgepresste *Blutkuchen* mit einem Gemenge von 1 Theil reinem *Schwefelsäure-Hydrat* und 8 Theilen *reinem Wasser* bei 65° R. gelinde digerirt wird. Die Säure nimmt hierbei den rothfärbenden Antheil in sich auf, mit Zurücklassung von *Faser-* und *Eiweissstoff*. Aus der rothen Flüssigkeit kann der rothfärbende Stoff durch *Alkalien* gefällt werden.

Leopold Gmelin und *Tiedemann* haben gezeigt, und *Berzelius* hat es bestätigt, dass der *rothfärbende* Stoff des *Bluts* auch im *Alkohol* lösbar ist, und dadurch vom *Faser-*

---

*) *Gilbert's* Ann. der Physik 1827. Bd. XXVII. S. 177.

**) *Berzelius* in den *Annales de Chimie et de Physique* etc. Tom. I. S. 97.

***) *Fourcroy*, *Système des Connaissances chimiques*. Tom. IX. S. 150. etc.

stoff und Eiweissstoff befreiet werden kann, selbst dann, wenn das Blut schon durch Hitze coagulirt war. *Berzelius* hat bewiesen (a. a. O.), dass durch die Extraction mit *Alkohol* der rothfarbige Antheil im *Blut* am reinsten (getrennt vom *Faser*- und *Eiweissstoffe*) dargestellt werden kann.

Alle *Physiologen* und *Chemiker* der jetzigen Zeit erkennen das Daseyn des *Eisens* als eines nothwendigen Bestandtheils im *Blut* an, und betrachten solches als die Ursache der rothen Farbe im *Blutkuchen*. Unfehlbar war *Lemery* der erste, welcher das Daseyn des *Eisens* im *Blut* erkannte, *Manghini* lehrte schon das Eisen aus dem *trocknen* Blute mittelst des *Magnets* ausziehen; sein Daseyn muss also als erwiesen anerkannt werden.

Dr. *Brande* *) bezweifelte das Daseyn des *Eisens* im *Blute*, weil er durch die gewöhnlichen *Reagentien* für das *Eisen*, solches nicht im *Blute* wahrnehmen konnte, welchem hingegen *Berzelius* aus dem Grunde widerspricht, dass das *Eisen* sich in der *Asche* des *Blutes* niemals verkennen lässt.

Engelhardt **) hat das Daseyn des *Eisens* im *Blut*, auch ohne vorausgegangene Einäscherung desselben, ausser Zweifel gesetzt. Er liess den in Wasser gelösten rothfärbenden Stoff des Blutes mit *Hydrothionsäure* imprägniren. Die rothe Farbe wurde erst in eine *violette*, dann in eine *grüne* umgewandelt, ohne dass die ursprüngliche rothe Farbe wieder herstellbar war. Er folgert daraus: dass, weil der *Schwefelwasserstoff* auf *Eisen* ganz gleiche Wirkung ausübe, daraus der Schluss gezogen werden könne, dass das *Eisen* nicht nur im *Blute* vorhanden sey, sondern auch zur Erzeugung seiner rothen Farbe wesentlich beitrage. *Engelhard* leitete ferner *Chlorgas* in eine mit *Wasser* gemachte Lösung des rothfärbenden Stoffs aus dem Blute. Die Farbe war anfangs *grünlich*, verschwand aber späterhin ganz; es fiel thierische Substanz mit *Salzsäure* gemengt,

---

*) *Philosophical Transactions* etc. 1812.

**) S. dessen *Commentatio de vera materiae Sanguini purpureum colorem impertinentis Natura*. Götting. 1825. 4.

farbenlos zu Boden, und die rückständige klare Flüssigkeit enthielt *Chloreisen* nebst *Phosphorsäure*, *Kalkerde* und *Alkali*.

Das Daseyn des *Eisens* im *Blut* ist also ausser allen Zweifel gesetzt. Dass *Brande* so wenig wie andere Chemiker das Daseyn des *Eisens* im *Blutrothe* durch Reagentien entdecken konnte, beweiset weiter nichts, als dass das *Eisen* darin an eine Materie gebunden war, welche der Einwirkung der gebrauchten Reagentien (*Gallussäure* und *Kalium-Eisen-Cyanid*) Widerstand leisteten.

Wird das reine *Blutroth*, getrennt vom *Faser*- und *Eiweissstoff*, zur Trockenheit abgedunstet, dann verkohlt, die *Kohle* aber in einer *Platinschale* unter der *Muffel* eines *Probirofens* vollkommen eingeäschert: so liegt das *Eisen* in der *Asche* als *Oxyd* klar zu Tage.

Das Daseyn des *Eisens* im *Blut* ist also als unbezweifelt anzuerkennen, höchst wahrscheinlich ist es auch, dass solches die *rothe Farbe* des Blutes bedinge; aber eben so gewiss muss vorausgesetzt werden, dass das *Eisen* im *Blut* an eine andere Materie gebunden sey, um in dieser Verbindung die rothe Farbe desselben, d. i. die eigentliche *Hämatine* darzustellen, unabhängig von der anderweitigen animalischen Materie und den *salzigen Substanzen*. Diese Substanz zu erforschen, war der Gegenstand meiner eigenen Arbeiten über das *Blut*.

Fourcroy und *Vauquelin* *) glaubten, dass die *rothe Farbe* des *Blutes* durch ein darin enthaltenes *basisch phosphorsaures Eisenoxyd* bedingt werde. Sie wollen die Erfahrung gemacht haben, dass wenn in *Wasser* zertheiltes *Eiweiss* mit *basischem phosphorsauren Eisenoxyde* versetzt werde, die Flüssigkeit, durch bloses Schütteln, eine blutrothe Farbe annehme.

Allein *Berzelius* **) fand bei der Wiederholung jener Versuche: dass das *basische phosphorsaure Eisenoxyd* dem

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* Tom. I. p. 9. etc.

**) *Berzelius* in den *Ann. de Chim. et de Phys.* Tom. V. p. 42. etc.

im *Wasser* zertheilten *Eiweiss* zwar eine *Rostfarbe*, keinesweges aber die dem *Blute* zukommende rothe Farbe ertheile; dass jene Materie sich mit dem *Eiweiss* nicht einmal chemisch vereinige, sondern nach längerem Stehen sich von selbst daraus ablagere. *Berzelius* hält vielmehr dafür, dass der *rothfärbende* Antheil im *Blut* ein sehr zusammengesetztes Wesen, eine organisch-chemische Verbindung von *Kohlenstoff*, *Stickstoff*, *Wasserstoff*, *Sauerstoff*, *Phosphor*, *Calcium* und *Eisen* ausmache, aus welcher erst bei der Einäscherung das *Eisen* als *Oxyd* entwickelt werde und lässt es unentschieden, ob und welchen Antheil das *Eisen* an der *rothen Farbe* des *Blutes* haben möge.

Fourcroy und *Vauquelin* erhielten aus 80 Gewichtstheilen *Blutroth* bei der vollkommensten Einäscherung, nur 1 Gewichtstheil *Asche*; darin gab deren fernerweitige Zergliederung an Bestandtheilen zu erkennen:

Eisenoxyd	0,500
Basisches phosphorsaures Eisenoxyd	0,075
Phosphorsauren Kalk und Bittererde	0,060
Reine Kalkerde	0,200
Kohlensäure	0,160
Verlust	0,005
	1,000.

Es ist begreiflich, dass jene Materien nur als entfernte Bestandtheile angesehen werden können, die während der Einäscherung erst neu erzeugt worden, also keinesweges als nähere Bestandtheile des *Blutroths* zu betrachten sind.

Berzelius erhielt aus 100 Gewichtstheilen aus *Menschenblut* geschiedenes *Blutroth* 1,3 *Asche* und daraus bei deren fernern Zergliederung:

Kohlensaures Natron mit einer Spur von Phosphorsäure	0,3
Phosphorsaure Kalkerde	0,1
Basisches phosphorsaures Eisenoxyd	0,2
Reines Eisenoxyd	0,1
Kohlensäure	0,5
Verlust	0,1
	1,3.

Jene Resultate der Zergliederung der Blutasche von *Fourcroy* und *Vauquelin*, so wie von *Berzelius*, stimmen,

wenn man die gefundenen Bestandtheile qualitativ betrachtet, vollkommen, quantitativ betrachtet aber, beinah überein.

Aus dem *Blutrothe* von *Kinderblut* erhielt *Berzelius* nur 1,0 *Asche*, welche wegen der schweren Einäscherung zuletzt mit Salpeter verbrannt werden musste. Dieses *eine* Procent *Asche* von 100 Theilen *Blutroth* gab bei der Zergliederung an Bestandtheilen:

Reine Kalkerde	0,060
Basisches phosphorsaures Eisenoxyd	0,200
Reines Eisenoxyd	0,075
Kohlensäure	0,500
Verlust	0,165
	1,000.

Ein früher in diesem *Blutrothe* gefundener kleiner Antheil von *Alkali* war hier mit dem zur Verbrennung gebrauchten *Salpeter* hinweggegangen.

Weil das *phosphorsaure Eisensalz* nur durch die bei der Analyse beobachtete Methode gebildet seyn konnte: so versuchte *Berzelius* das *Eisen* von 100 Gewichtstheilen der durch das Verpuffen mit *Salpeter* gewonnenen *Blutasche*, durch *hydrothionsaures* Ammoniak zu fällen, und gewann dadurch 55,5 Procent *Eisenoxyd;* folglich musste das *Blutroth* eine Masse *Eisen* enthalten, die mehr als einem halben Procent oder 0,0536 seines absoluten Gewichts an *regulinischem Eisen* entspricht.

Diese vielfachen Versuche und daraus hervorgegangenen Resultate von *Lemery*, *Manghini*, *Fourcroy*, *Vauquelin*, *Berzelius*, *Engelhardt* u. a. m. weisen also das Daseyn des *Eisens* im *Blute* bestimmt nach. Keiner von diesen Chemikern hat aber mit Bestimmtheit angegeben, in welchem Zustand, oder in welcher Verbindung dasselbe die *rothe Farbe* des *Blutes* zu erzeugen vermögend war. Dieses zu erforschen machte daher eine neue mühselige Arbeit nothwendig, die ich angestellt habe, und deren Resultate, so wie die daraus gezogenen Schlüsse, ich hier vorlegen will.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass wenn der *Blut-*

kuchen sich selbst überlassen in Fäulniss übergeht, unter den sich dabei bildenden und entwickelnden Gasarten der Geruch von *Schwefelwasserstoffgas* durchaus nicht verkannt werden kann.

Wo aber *Schwefelwasserstoff* sich darbietet, muss *Schwefel* als Substrat desselben vorhanden seyn, eine Materie, von der man bei den angeführten Chemikern, welche das Blut untersucht haben, keine Erwähnung findet.

Das Daseyn des *Schwefels* im *Blute* schien mir eine besondere Beachtung zu verdienen. Es kam darauf an, sein Daseyn ausser allen Zweifel zu setzen, welches zu folgenden Versuchen mit dem Blute Veranlassung gab.

Erster Versuch. — Eine Portion frisches menschliches *Venenblut* wurde in einen meist damit angefüllten pneumatisch-chemischen Apparat gebracht, das Gasentbindungsrohr in eine mit Wasser bewirkte, stark gesäuerte Lösung von *essigsaurem Blei* eingetaucht, und so das Ganze sich selbst überlassen.

Das *Blut* nahm erst nach dem *vierten* Tag eine braunrothe Farbe an, und nun sah man, obschon sehr sparsam, Gasblasen sich entwickeln, die, so wie sie die Bleiauflösung berührten, solche sogleich braun färbten. Der Process dauerte 15 Tage hindurch und es hatte sich eine hinreichende Menge *Schwefelblei* erzeugt, um mich von dem Daseyn des *Schwefels* in selbigem zu überzeugen. Dasselbe Experiment wurde mit einer grössern Masse *Rindsblut* mit gleichem Erfolge wiederholt.

Zweiter Versuch. — Zwei Pfund frisches *Rindsblut* wurden in einer pneumatisch-chemischen Vorrichtung der Fäulniss unterworfen und das *Gasentbindungsrohr* durch reines *Wasser* gesperrt. Nach vier Wochen enthielt das Wasser ein Gemenge von *Hydrothionsäure*, von *Kohlensäure* und von *Ammoniak*. Einige *Gasblasen*, die nicht vom Wasser eingesaugt waren, gaben sich als *Stickstoffgas* zu erkennen. Als die freiwillige Gasentbindung nachliess, brachte ich *Chlorwasserstoffsäure* zu der rückständigen, annoch in Fäulniss befindlichen Flüssigkeit, wodurch eine grössere Masse Gas entwickelt wurde. Das durch zuge-

setzte Säure sich entwickelnde Gas wurde in Aetzammoniak haltendes Wasser geleitet. Beide Flüssigkeiten zeigten, sowohl durch den Geruch, als durch die anderweitig damit angestellten Prüfungen mit *arseniger Säure*, so wie mit *Cadmiumsalzen*, das Daseyn des *Schwefelwasserstoffs* in selbigen.

Dritter Versuch. — Eine Portion trocknes *Blutroth* wurde in einem bedeckten Platintiegel, dessen Deckel nur mit einer ganz kleinen Oeffnung versehen war, der vollständigen Verkohlung unterworfen, bis beim vollkommenen Glühen des Tiegels nichts Flüchtiges mehr entwickelt wurde.

Die rückständige Kohle wurde zart zerrieben, dann mit destillirtem Wasser ausgekocht. Die erhaltene Flüssigkeit war farblos und die Reagentien gaben darin keine Spur von Eisen zu erkennen. Zugetröpfeltes Eisenchlorid erzeugte dagegen in selbiger eine dunkelrothe Farbe.

Vierter Versuch. — Der dritte Versuch wurde mit einer Portion *Blutkohle* wiederholt, derselben aber vorher 2 Procent gefeiltes *Eisen* und 20 Procent reines *einfach-kohlensaures Kali* zugegeben. Nach vollkommenem Durchglühen der Masse wurde sie zerkleinert, mit Wasser ausgelaugt und filtrirt. Die klare hellgelbe Flüssigkeit verhielt sich gegen Reagentien ganz wie eine mit freiem *Kali* gemengte Lösung von *Kalium-Eisencyanid.*

Die Resultate des *dritten* und *vierten* Versuches waren für mich sehr überraschend; sie gaben, gleich dem des *ersten* und *zweiten* Versuches, die strengsten Beweise für das Daseyn des *Schwefels* im *Blute*, dessen Gegenwart darin bisher nicht beobachtet worden war.

Erwägt man ferner, dass, wie *Berzelius* und mehrere andere Chemiker beobachtet haben, die *Blutasche* ein *Alkali* darbietet, so musste solches nothwendig auch in der *Blutkohle* enthalten seyn.

Wird aber *Blutkohle* mit *Kali* oder *Natron* geglühet, so werden *Cyankalium* oder *Cyannatrium* erzeugt.

Wird endlich *Cyankalium* oder *Cyannatrium* in der

Versetzung mit *Schwefel*, im verschlossenen Raume geglühet, so muss *Schwefel-Blaustoff-Kalium* oder *Natrum* erzeugt werden, welche, so wie die darin enthaltene und daraus abgeschiedene *Schwefel-Blaustoffsäure* (*Anthrazothionsäure*) das *Eisenoxyd* blutroth färben.

Da aber im rothfärbenden Theile des Bluts alle Bedingungen zur Constitution der *Schwefel-Blausäure* gegeben sind: so glaube ich auch den Schluss daraus ziehen zu dürfen, dass der rothfärbende Stoff im Blute (das *Blutroth* oder die *Hämatine*) im Daseyn des *Schwefel-Cyaneisens* gegründet seyn musste, dass also die reine *Hämatine*, getrennt von allen animalischen Beimengungen, in *Schwefel-Blaustoff-Eisen* bestehet.

Dass im *vierten* Experimente, wo die *Blutkohle* in der Versetzung mit *Kali* und *Eisen* geglühet wurde, blos *Cyan-Eisenkalium* erzeugt worden war, hat wohl seinen Grund darin, dass hier, durch das vorwaltende *Eisen*, der *Schwefel* im *Blut*, an *Eisen* gebunden, zurückgehalten wurde.

Auf die Resultate der beschriebenen Versuche und die daraus gezogenen Folgerungen gegründet, musste es möglich seyn, das mit *Wasser* zertheilte *Eiweiss*, so wie auch das *Blutwasser* und eben so die *Milch*, durch die Vereinigung mit *Schwefel-Blaustoffeisen*, in eine dem *Blut* ähnliche Flüssigkeit verwandeln zu können. Um dieses zu erforschen, wurden noch folgende synthetische Experimente veranstaltet.

a) Eine Portion *Serum* aus *menschlichem Blute* wurde mit *Schwefel-Blausäure* versetzt, und wenige Tropfen *Eisenchlorid* zugegeben. Die Flüssigkeit nahm sogleich eine dem Blute gleichkommende rothe Farbe und schäumige Beschaffenheit an.

b) Frisches *Eiweiss* mit dem *vierfachen* Gewichte destillirtem *Wasser* geschüttelt, bis das Eiweiss gleichmässig im Wasser vertheilt war, mit *Schwefel-Blausäure* und mit *Eisenchlorid* behandelt, gab ebenfalls eine dem Blute höchst ähnliche Flüssigkeit.

c) Dasselbe war auch der Fall mit der *Milch*, wenn solche auf gleiche Weise behandelt wurde.

Aus allem diesem wage ich den Schluss zu ziehen, dass das *Blutroth* als ein eigenes chemisch organisches Gebilde von *Eiweiss*, verschiedenen *Salzen* und *Schwefel-Blaustoffeisen*, in welcher das *Eisen* als *Metall* enthalten ist, anerkannt werden muss; und dass, wenn man einen eigenen *rothfärbenden Stoff*, als *Hämatine*, im Blute zugeben will, dafür das *Schwefel-Blaustoffeisen* allein anerkannt werden muss.

Gegen jenen Schluss liesse sich allerdings einwenden, dass, wenn das *Schwefel-Blaustoffeisen* die *rothe Farbe* des Blutes bedingen soll, auch eben so gut das *Blutwasser* roth erscheinen müsse.

Dieser Einwurf hebt sich aber, wenn vorausgesetzt wird:

1) dass das *Blutwasser* nur *Eiweissstoff*, der *Blutkuchen* hingegen grösstentheils *Faserstoff* enthält, der darin mit dem *Schwefel-Blaustoffeisen* verbunden seyn kann;

2) dass zwischen dem *Faserstoff* und dem *Schwefel-Blaustoffeisen* keine blose mechanische Mengung, sondern eine chemische Mischung nach bestimmten proportionalen Verhältnissen existirt, wodurch es begreiflich wird, dass der *Blutkuchen* und das *Blutwasser*, selbst so lange das Blut sich noch in den *Venen* bewegt, sich in einem getrennt zertheilten Zustande befinden, wie solches allgemein bekannt ist. Sind meine bisher aufgestellten Ansichten über die rothe Farbe des Bluts als richtig anzuerkennen, ist das rothe Pigment im Blute (die *Hämatine*), getrennt von allen organischen Beimengungen gedacht, blos *Anthrazothion-Eisen*: so würde daraus folgen, dass das ganze *Blut* als ein inniges Gemenge von *Faserstoff*, von *Eiweissstoff* und von *Anthrazothion-Eisen*, angesehen werden muss. Die anderweitigen salzigen Beimengungen würden daher als ausserwesentlich zu betrachten seyn.

Anmerkung. — Das Daseyn des *anthrazothionsauren Eisens* im *Blute*, so wie seine giftigen Wirkungen auf den lebenden Organis-

mus, geben vielleicht einen Grund zur Erklärung des noch immer streitigen sogenannten *Wurstgiftes*, das, besonders bei altgewordenen, und daher theilweise verdorbenen, *geräucherten Blutwürsten* nach deren Genuss so oft bemerkt worden ist. Vielleicht dass dann die *Anthrazothionsäure* in denselben mehr frei entwickelt wird, und deren giftige Wirkungen sind durch die Erfahrung allgemein begründet. *H.*

---

2. *Beitrag zur chemischen Kenntniss der Getreidearten*,

vom

Dr. *W. E. Fuss* in Berlin.

In Folge eines vom Herrn Geh. Rathe *Hermbstaedt* im *Erdmann*'schen Journale Bd. XII. Heft 1. S. 1 ff. erschienenen Aufsatzes erlaube ich mir einige, bereits vor mehreren Jahren, bei Gelegenheit einer Reihe im Laboratorium des Königl. Gewerbe-Institutes zu Berlin angestellter Analysen verschiedener Weizensorten gemachte, Erfahrungen und Ergebnisse mitzutheilen, indem dieselben durch Anreihen an jene umfassende Arbeit von einigem Interesse seyn möchten.

Mit Recht sagt Herr Geh. Rath *Hermbstaedt* von der chemischen Zerlegung der Getreidearten, dass sie eine nicht wenig mühsame, langwierige und umständliche Arbeit sey. Die (wenigstens bis jetzt noch nicht zu vermeidende) Unsicherheit der Methoden bei Ausscheidung der einzelnen Bestandtheile, verbunden mit der beständigen Besorgniss während dem Aussüssen der bereits ausgeschiedenen Substanzen, dass entweder diese, oder die in der abfliesenden Flüssigkeit noch aufgelöst befindlichen, (durch eintretende Fäulniss) leiden möchten, so wie die häufigen Wägungen während des Austrocknens der ausgeschiedenen Bestandtheile, verlangen in der That viel Geduld und Ausdauer. Bei Befolgung folgender Rathschläge kann indess die Anzahl der Geduldproben um ein Bedeutendes verringert werden. Vor allen Dingen hüte man sich dergleichen Arbeiten im Sommer vorzunehmen, sonst ist (die Erfahrung spricht aus mir) Zeit und Mühe ohne Rettung verloren.

Nächst diesem eigne man sich eine gewisse Gewandtheit, während der Arbeit schnell zu verfahren, ohne doch dabei in Flüchtigkeit zu verfallen, an. Man säume also nicht, sondern betreibe die Arbeit rasch hintereinander fort. Besonders sorge man endlich dafür, dass die ausgeschiedenen Substanzen so schnell wie möglich austrocknen. Diess geschieht am besten in einem gut eingerichteten Trockenofen, in dem man aber, während sich ausgeschiedene Substanzen zum Austrocknen darin befinden, die Temperatur auf 30° R. zu erhalten suchen muss. In Ermangelung eines Trockenofens kann man folgende Einrichtung, deren sich Herr Hofrath *Stromeyer* zum Trocknen aller Niederschläge bedient, recht gut anwenden. Man legt die zu trocknende Substanz in eine porcellanene Untertasse, deckt eine zweite umgekehrt darauf, und setzt dies auf eine über einen kleinen Windofen liegende warme gusseiserne Platte. Um aber bei etwaniger zu starker Erhitzung der gusseisernen Platte keine Zerstörung der vegetabilischen Substanz befürchten zu dürfen, setzte ich die Untertasse nicht auf die gusseiserne Platte selbst, sondern legte zwischen die Tasse und die Platte ein dünnes Holzbrettchen. Auch kann man sich zum Austrocknen der ausgeschiedenen Substanzen ganz gut der Röhre eines Stubenofens bedienen. Die zu trocknende Substanz wird, so wie vorhin, zwischen zwei Untertassen gelegt. Auch hier ist es, der Sicherheit halber, sehr gut, zwischen die Platte der Ofenröhre und die Tasse ein dünnes Holzbrettchen zu legen.

Die von mir analysirte Getreideart ist, wie bereits oben erwähnt, *Weizen*, wovon mir eine Menge Sorten zu Gebote standen, deren Art ihrer Cultivirung u. s. w. mir aber unbekannt sind, was indess bei der hier zu gebenden Mittheilung nichts schadet, da dieselbe nur eine rein chemische, keineswegs eine agronomische seyn soll.

Der Gang der Analyse, den ich bei diesen Weizen-Analysen befolgte, ist derselbe, den *Hermbstaedt* in dem erwähnten Aufsatze S. 9. angiebt, indem ich einen frühern Aufsatz von *Hermbstaedt* in den Verhandlungen der Berliner Akademie der Wissenschaften, welcher der Haupt-

sache nach mit dem oben erwähnten übereinstimmt, dabei zum Grunde legte. Nur in wenigen Puncten bin ich etwas von den Methoden *Hermbstaedt's* abgewichen, und werde diese geringen Abweichungen, der sicherern Vergleichung der Resultate halber, getreu angeben.

Von drei Weizensorten stellte ich vollständige Analysen an *); nur bestimmte ich nicht, was *Hermbstaedt* bei seinen Analysen mit unglaublicher Mühe sogar wirklich bestimmte, die Menge des Getreideöls. Bei diesen Analysen wurde mir aber bald die Unsicherheit der quantitativen Bestimmung organischer Substanzen klar; und ich beschloss daher, um mich zu überzeugen, wie weit sich bei der quantitativen Bestimmung organischer Substanzen wohl auf Genauigkeit rechnen lässt, diese Gelegenheit zu benützen, und eine Reihe vergleichender Gewichtsbestimmungen vorzunehmen. Ich that diess mit der natürlichen Feuchtigkeit und der Hülsensubstanz der Weizenköner, wobei ich die äusserste Sorgfalt anwandte, und werde mit grösster Gewissenhaftigkeit am Schlusse die Resultate mittheilen.

I. *Verfahren bei der chemischen Zerlegung des Weizens.*

1. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Eine abgewogene Menge Weizenkörner wurden in einem Porcellanschälchen im Trockenofen so lange bei einer Temperatur von 30° R. ausgetrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr Statt fand. Hierzu nahm ich ungefähr 200 Gran Körner.

2. Bestimmung der Hülsensubstanz.

Eine andere genau gewogene Menge Weizenkörner wurden kalt mit destillirtem Wasser übergossen, und so lange darinnen gelassen, bis sie so weit erweicht waren, dass sie sich durch einen schwachen Druck aufdrücken liessen, wozu es einiger Tage Zeit bedurfte. Nachdem das Wasser vorsichtig von den erweichten Körnern abgegossen

*) Bei den im Laboratorium des Königl. Gewerbe-Instituts angestellten Weizenanalysen kam es nur darauf an, Feuchtigkeit, Hülsensubstanz, Stärkemehl und Kleber zu bestimmen. F.

war, wurden sie auf ein kleines, sehr sauber gearbeitetes, mit feinen Löchern versehenes, halbkugelförmiges Siebchen *) gebracht, und mit einem kleinen Pistille zerquetscht, während dem, durch von Zeit zu Zeit zugesetztes Wasser, das aus den Hülsen herausdrückte Stärkemehl u. s. w. abgespült wurde. Die zurückbleibenden Hülsen, denen immer noch ein Antheil Stärkemehl u. s. w. anhängt, wurden von dem Siebchen genommen, und in einem Glase mit frischem Wasser übergossen. Damit blieben sie so lange stehen, bis das Wasser milchigt wurde. Alsdann wurden die Hülsen wieder auf das Siebchen gebracht und, unter fortwährendem Uebergiessen mit frischem Wasser, mit dem kleinen Pistille gut ausgedrückt. Die nun auf dem Siebchen zurückbleibenden Hülsen wurden, um die letzten Antheile Stärkemehl u. s. w. davon zu entfernen, zum zweitenmale mit frischem Wasser übergossen und auf die eben angeführte Art behandelt. Mitunter war es sogar nöthig sie zum drittenmale dieser Behandlung zu unterwerfen. Diess Uebergiessen mit Wasser, Ausdrücken und Abspülen muss überhaupt so oft geschehen, bis dass das auf die Hülsen gegossene Wasser vollkommen klar abläuft. Die so erhaltene reine Hülsensubstanz wurde, um den Wägungen des Filtrums, wobei stets ein mehr oder minder bemerkbarer Fehler entsteht, zu entgehen, in einem kleinen Porcellanschälchen, mit einem zweiten zugedeckt, auf die oben angeführte Art bei 30° R. so lange ausgetrocknet, bis zwei aufeinander folgende Wägungen übereinstimmten. (Die Wägungen der Hülsensubstanz machte ich, um das häufige Tariren der Porcellanschälchen zu vermeiden, in einem kleinen Platintiegel, dessen Tara ein für allemal bekannt war. Es versteht sich natürlich von selbst, dass man beim Ausschütten der Hülsen aus dem Schälchen in den Platintiegel, und umgekehrt, die grösste Sorgfalt beobachten muss, damit dabei nichts verloren gehe.) Hierzu nahm ich gewöhnlich gegen 100 Gran Körner.

*) Nach Art der, die man an die Tüllen der Theekannen hängt. F.

3. Bestimmung des Klebers.

Eine dritte gewogene Menge Weizenkörner wurden mit einer kleinen Handmühle grob gemahlen; darauf in diesem gemahlenen Zustande wiederum, und zwar ganz genau, gewogen. Beim Mahlen der Körner entsteht ein nur sehr geringer Verlust, daher die Differenz beider Wägungen auch stets nur sehr geringe war. Die zweite Wägung muss als die, welche die wirklich in Arbeit genommene Menge Weizenkörner angiebt, angenommen und in die Berechnungen gezogen werden.

Diese gemahlenen Weizenkörner wurden nun in ein kleines, in die Mündung eines grossen Becherglases gesetztes, sauber gearbeitetes feines Haarsiebchen gebracht, mit wenig Wasser befeuchtet, und in diesem Zustande so lange gelassen, bis das Ganze gehörig aufgequollen war, und eine teigige Masse bildete. Dazu waren in der Regel nur einige Stunden nöthig. Darauf wurde diese teigige Masse auf dem Siebchen mit Wasser, welches, besonders anfänglich, in kleinen Portionen zugesetzt wurde, mittelst eines kleinen Pistills ausgeknetet, wobei immer darauf gesehen wurde, dass das auf dem Siebchen zurückbleibende eine zusammenhängende Masse blieb. Durch in dieser Art fortgesetztes Auskneten, wurde endlich ein weiches elastisches Kügelchen, aus Kleber (*Triticin*) und Hülsensubstanz bestehend, erhalten, welches dann noch so lange mit Wasser ausgeknetet wurde, bis das davon abfliessende Wasser vollkommen klar blieb. Die mit dem Wasser durch das Siebchen hindurchgegangenen Bestandtheile sind: Stärkemehl, Eiweissstoff, Schleimzucker, Gummi und saure phosphorsaure Salze *). Nun wurde das erhaltene Gemenge von

*) Ausser diesen Bestandtheilen enthielt die vom Kleber und der Hülsensubstanz abgelaufene Flüssigkeit noch den, den Hülsen eigenthümlichen, Extractivstoff, welchen ich, der geringen Menge halber, ganz vernachlässigte. Freilich sind die von mir aus dieser Flüssigkeit ausgeschiedenen Substanzen (Eiweissstoff, Schleimzucker und Gummi) dann mehr oder minder mit dieser extractiven Materie verunreinigt. *Hermbstaedt* entfernte diese extractive Materie vor dem Auskneten

Kleber und Hülsensubstanz in einem tarirten kleinen Porcellanschälchen so lange bei 30° R. getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr Statt fand. Von dem erhaltenen Gewichte wurde das, für die bei dieser Operation in Arbeit genommenen Menge Weizenkörner entsprechende, aus 2. bekannte Gewicht der Hülsensubstanz abgezogen. Der Rest ist das Gewicht des Klebers.

Diese Methode, welche ziemlich zuverlässige Resultate giebt, ist jedoch nicht immer ausführbar. Es kamen mir nämlich einige Weizenarten *) vor, welche im gemahlnen Zustande mit Wasser übergossen zwar aufquollen, bei denen es aber nicht möglich war, beim Auskneten mit Wasser die ganze Menge des Klebers auf dem Siebchen zusammen zu behalten; stets ging bei diesem ein grosser Theil des Klebers, mit dem Stärkemehle gemengt, durch das Siebchen hindurch. In einem solchen Fall änderte ich das Verfahren dahin ab, dass ich das Auskneten der gemahlenen Körner in einem feinen Muslinläppchen, welches nebst dem zum Zubinden bestimmten Bindfaden vorher bei 30° R. ausgetrocknet und gewogen worden war, vornahm. Das nach dem Auskneten in dem zugebundenen Muslinläppchen zurückbleibende Gemenge von Kleber und Hülsen blieb in dem Läppchen, und wurde mit diesem bei 30° R. ausgetrocknet und gewogen. Von dem erhaltenen Gewichte wird das des Muslinläppchens und Bindfadens und das der Hülsensubstanz abgezogen. Nach dieser Methode sind die Resultate weit weniger sicher, als nach der vorhergehenden; weil sich bei dem zweimaligen Wägen des Muslinläppchens und Bindfadens gar zu leicht Fehler einschleichen können.

4. Bestimmung des Stärkemehls **).

Aus der beim Ausscheiden des Klebers durch das Haarsiebchen hindurchgegangen Flüssigkeit setzte sich sehr

der Körner durch Uebergiessen mit Wasser, ohne sie jedoch quantitativ zu bestimmen. *F.*

*) Ich hatte auch Gelegenheit es an einer schlechten Sorte Hafer zu beobachten. *F.*

**) Von hier an bin ich ganz dem Verfahren *Hermbstaedt's* gefolgt. *F.*

bald das Stärkemehl ab *), welches, nachdem der grösste Theil der darüber stehenden Flüssigkeit abgegossen war, mehrere Male mit frischem destillirten Wasser übergossen, sodann auf einem ausgetrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt, in diesem erst an der Luft, nachher bei 30° R. ausgetrocknet, und alsdann mit diesem gewogen wurde.

5. Bestimmung des Eiweissstoffs.

Die von dem Stärkemehl abgegossene, schwach milchig aussehende, Flüssigkeit, wurde nun in einem Glaskolben zum Sieden gebracht, wobei sich der Eiweissstoff in zarten Flocken ausschied. Er wurde auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, ausgesüsst, und mit dem Filtrum bei 30° R. getrocknet und gewogen.

6. Bestimmung des Schleimzuckers.

Nachdem auf die eben angeführte Art aus der vom Stärkemehl abgegossenen Flüssigkeit der Eiweissstoff ausgeschieden worden war, wurde dieselbe vorsichtig zur Trockene abgedampft. Die erhaltene trockene Masse wurde mit starkem Weingeist gekocht, wodurch der Schleimzucker aufgelöst wurde, das Gummi und die sauren phosphorsauren Salze aber unaufgelöst blieben. Nachdem der Rückstand mehrere Male mit Weingeist ausgesüsst worden war, wurde die gesammte weingeistige Flüssigkeit in einem gewogenen kleinen Porcellanschälchen vorsichtig bis zur Trockene abgedampft und der so erhaltene Schleimzucker alsdann gewogen.

7. Bestimmung des Gummi.

Der nach dem Kochen mit Weingeist bleibende Rückstand wurde mehrere Male hintereinander mit geringen Mengen warmen destillirten Wassers übergossen; die dadurch

*) Diess geschieht um so schneller und vollständiger, je mehr man darauf sieht, das Stärkemehl in seinem ihm eigenthümlichen krystallinisch-körnigen Zustande zu erhalten. Ueberhaupt wird dann das Ansammeln auf dem Filtrum und das Aussüssen sehr erleichtert. Man erreicht diess sehr leicht dadurch, dass man die gemahlenen Körner nicht lange in dem aufgequollenen Zustande lässt. *F.*

erhaltene wässerige Auflösung des Gummi alsdann von den unaufgelöst zurückbleibenden sauren phosphorsauren Salzen abfiltrirt, in einem gewogenen kleinen Porcellanschälchen vorsichtig zur Trockene abgedampft, und der erhaltene Rückstand (das Gummi) gewogen.

8. Bestimmung der sauren phosphorsauren Salze.

Das Filtrum auf dem bei 7. die sauren, phosphorsauren Salze angesammelt wurden, war vorher bei 30° R. ausgetrocknet und gewogen. Die sauren phosphorsauren Salze wurden nun vorsichtig ausgesüsst, und darauf mit dem Filter bei 30° R. getrocknet und gewogen. Die Basen dieser Salze waren, wie sie auch *Hermbstaedt* angiebt, Kalkerde und Bittererde, [illegible] fand ich dabei noch eine Spur Thonerde.

Als dritte Portion, worin der Kleber, das Stärkemehl, der Eiweissstoff u. s. w., bestimmt wurden, nahm ich immer ungefähr 500 Gran Körner.

II. *Ergebnisse der chemischen Zerlegung des Weizens.*

Nach der eben beschriebenen Art analysirte ich drei in Nordamerica cultivirte Sorten Weizen. Ueber die dabei erhaltenen und in folgender Tabelle aufgeführten Resultate habe ich indess freimüthig zu bemerken, dass mir dieselben selbst nicht durchaus genügen, ja dass sogar einzelne Zahlen, da die bei einer solchen Analyse obwaltenden Umstände jede Art von Genauigkeit zu sehr erschweren, sehr unzuverlässig sind.

	No. 1.	*No.* 2.	*No.* 3.
Feuchtigkeit	9,38	8,45	9,70
Hülsensubstanz	8,30	6,65	6,99
Kleber	15,04	19,56	15,51
Stärkemehl	56,03	56,67	58,90
Eiweissstoff	0,15	0,88	0,30
Schleimzucker	0,60	0,60	0,68
Gummi	0,41	0,48	0,40
Saure phosphorsaure Salze	0,08	0,06	0,06
Verlust	10,01	6,65	7,46
	100,00	100,00	100,00

III. *Ergebnisse der mit der natürlichen Feuchtigkeit und der Hülsensubstanz der Weizenkörner vorgenommenen vergleichenden Gewichtsbestimmungen.*

Die Absicht, die ich, als diese Arbeit von mir unternommen wurde, vor Augen hatte, war, wie ich auch oben bereits bemerkt habe, zu untersuchen, wie weit wohl die bei den angestellten Weizenanalysen erhaltenen Resultate zuverlässig seyen. Ich verfuhr daher hierbei mit der allergrössten Genauigkeit und Sorgfalt, und kann die erhaltenen Resultate mit voller Ueberzeugung für zuverlässig erklären. Um das in Arbeit befindliche Material mit grösserer Leichtigkeit übersehen zu können, folgte ich der, bei der Analyse unorganischer Substanzen stets mit vielem Nutzen angewandten, Regel, mit möglichst geringen Mengen zu operiren, und wandte daher bei diesen Versuchen immer nur ungefähr 30 bis 50 Gran Körner an. Das Trocknen geschah in kleinen, mit feinem weissen Fliesspapier und sauberen Glasplatten bedeckten, Porcellanschälchen, in einem kleinen Trockenofen mit grösster Vorsicht, wobei immer die zur Vergleichung bestimmten Substanzen gleichzeitig in den Trockenofen gebracht wurden, nebeneinander stehen blieben, und gleichzeitig auch wieder aus den Trockenofen herausgenommen wurden. In den Fällen wo ich drei Gewichtsbestimmungen gemacht habe, wurde der dritte Versuch allein angestellt. Die Wägungen wurden in einem kleinen neuen Platintiegel, dessen Tara ganz genau ermittelt war, gemacht. Als letzte Wägung wurde stets die angenommen, welche, nachdem die zu trocknende Substanz wiederum eine bestimmte Zeit lang im Trockenofen gestanden hätte, mit der vorhergehenden ganz genau übereinstimmte.

No.	Bestimmung der Feuchtigkeit in 100 Theilen.		Bestimmung der Hülsensubstanz in 100 Theilen.		
	1ster Versuch.	2ter Versuch.	1ster Versuch.	2ter Versuch.	3ter Versuch.
1.	14,21	14,41	5,189	4,663	4,887
2.	13,30	13,31	5,084	7,721	6,054
3.	14,85	14,88	5,114	4,657	4,809
4.	14,21	14,14	5,579	5,047	„
5.	13,68	13,32	5,400	6,387	5,978
6.	16,06	16,39	5,570	4,800	5,246
7.	15,65	15,40	6,081	4,595	„
8.	15,63	15,30	4,845	6,202	„
9.	14,48	14,29	4,615	5,008	„
10.	14,30	14,46	5,485	5,984	„
11.	13,44	13,65	6,343	7,889	„
12.	15,06	15,71	6,882	7,327	„
13.	15,69	15,34	4,992	4,824	„

---

3. *Ueber den Boraxweinstein*,

von

Ad. Duflos.

Im dritten Hefte des gegenwärtigen Jahrganges des neuen Jahrbuchs, habe ich einige Versuche über die chemische Zusammensetzung des, mittelst Borsäure bereiteten, Boraxweinsteins mitgetheilt, aus welchen die Wahrscheinlichkeit hervorging, dass sich in diesem Salze der Sauerstoffgehalt der Borsäure zu dem der freien Weinsäure wie 3 : 5 verhalte, welches Verhältniss sich auch in dem, mittelst borsauren Natrons nach Vorschrift der preussischen Pharmacopoe bereiteten, Boraxweinsteine darbot, wenn die chemische Constitution dieses letztern aus den Resultaten, welche Herr Prof. *Dulk* bei dessen Analyse erhielt, berechnet wurde. Nachdem der genannte Chemiker in derselben gehaltreichen Abhandlung noch für einige andere, nicht minder wichtige weinsteinsaure Doppelsalze, nämlich für den Antimonialweinstein und für den Eisenweinstein, eine analoge Zusammensetzung kennen gelehrt hatte, so war es um so interessanter, die Richtigkeit der obigen An-

gabe durch wiederholte Untersuchungen ausser Zweifel zu setzen. Die zu diesem Zweck unternommenen Versuche waren folgende.

I.

100 Gr. höchst fein gepulverten, gereinigten Weinsteins, 20 Gr. gereinigten, krystallisirten Borax und drei Unzen Wasser wurden bei einer Temperatur zwischen 60 und 70° C. 24 Stunden lang digerirt und dann zur Trockene verdampft. Die trockene Salzmasse wurde mit einer Unze kalten Wassers übergossen, das Ganze 24 Stunden unter öfterm Umrühren stehen gelassen, dann auf einen Filter gegossen, der rückständige Weinstein mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Er betrug 40 Gr., es waren mithin 60 Gr. aufgelöst worden. Die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, das trockene und feinzerriebene Salz 12 Stunden lang einer Temperatur, welche den Siedepunct des Wassers um mehrere Grade überstieg, ausgesetzt und dann gewogen. Es betrug 30,6 Gran.

10 Gr. von diesem Salze hinterliessen nach halbstündigem Glühen im Platintiegel eine geschmolzene Salzmasse, welche 4,75 Gr. wog, mit Säuren aufbrauste und demnach Kohlensäure enthielt. Um nun die Menge dieser letzteren zu bestimmen, wurden in einem tarirten Platintiegel 20 Gr. Borax geschmolzen, zu diesem dann 10 Gr. des Boraxweinsteins zugefügt und das Ganze von Neuem zum glühenden Flusse gebracht. Der Gewichtsverlust betrug jetzt 6,38 Gr., das rückständige Salz brauste nicht im geringsten mit Säuren, enthielt also keine Kohlensäure.

Aus diesen Versuchen, welche in dreimaliger Wiederholung, bis auf einige unbedeutende Abweichungen, dieselben Resultate lieferten, ergiebt sich, dass in dem fraglichen Boraxweinstein auf 3 M. G. wasserhaltigen doppeltweinsauren Kali's 1 M. G. wasserleeres borsaures Natron enthalten ist. Der erste Versuch ergiebt nämlich für die Zusammensetzung des untersuchten Salzes:

		in 70,6 Gr.	in 100 Th.
60 Gr. doppeltweinsaures Kali =	Weinsäure	42,594	60,348
	Kali . .	14,975	21,217
	Wasser .	2,431	3,445
20 Gr. krystallisirten =			
10,58 Gr. wasserleeren Borax =	Borsäure .	7,305	10,350
	Natron ,	3,275	4,640
		70,580	100,000

Der zweite Versuch hatte ergeben:

	in 10 Gr.	in 100 Theilen.
Kali . . / Natron . / Borsäure .	3,62	36,20
Weinsäure / Wasser	6,38	63,80
	10,00	100,00.

II.

100 Gr. fein gepulverten, gereinigten Weinsteins und 25 Gr. krystallisirter Borsäure wurden mit anderthalb Unzen Wasser 24 Stunden lang, in einem verschlossenen Gefässe, bei einer Temperatur zwischen 50 und 60° C., digerirt, hierauf das Ganze bei gelinder Wärme zur Trockene verdampft. Die trockene Salzmasse wurde mit einer Unze kalten Wassers übergossen, nach mehrstündiger kalter Digestion das Ganze auf einem Filter gebracht, der rückständige Weinstein mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Er betrug 23,75 Gr.; es waren mithin 76,25 Gr. aufgelöst worden. Die Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand fein zerrieben und 12 Stunden lang bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet. Er betrug 86,65 Gran.

10 Gr. dieses Salzes verloren bei vorsichtigem Erhitzen mit geschmolzenem Borax in einem Platintiegel 6,2 Gr., der Rückstand enthielt keine Kohlensäure.

Diesen Resultaten zu Folge sind in dem, durch Digeriren von Weinstein und Borsäure mit Wasser bereiteten, Boraxweinstein auf 2 M. G. wasserleeres, doppeltweinsaures Kali 1 M. G. wasserleere Borsäure enthalten, denn 86,65 Theile desselben enthielten nach dem ersten Versuche:

76,25 doppeltweinsaures Kali =	19,029	Kali . . .	21,942
	53,600	Weinsäure .	61,806
25,00 krystallisirte Borsäure =	14,093	Borsäure . .	16,252
	86,722		100,000.

Der zweite Versuch hatte ergeben:

	in 10 Gr.	in 100 Th.
Weinsäure	6,2	62,0
Borsäure } Kali	3,8	38,0
	10,0	100,0.

III.

95 Gr. trockener Weinsäure wurden mit kohlensaurem Natron gesättigt, zu der also erhaltenen Flüssigkeit noch eine gleiche Menge Weinsäure und 77,5 Gr. krystallisirte Borsäure zugefügt, das Ganze hierauf bei gelinder Wärme zur Trockene verdampft, dann fein zerrieben und bei einer Temperatur, welche den Siedepunct des Wassers um einige Grade überstieg, so lange getrocknet, als noch eine Gewichtsabnahme bemerkt werden konnte. Das rückständige Salz wog 249,5 Gran.

10 Gr. des Salzes hinterliessen beim Schmelzen bis zum glühenden Flusse 3,40 Gr. Rückstand, welcher nicht im geringsten mit Säuren aufbrauste, was um so mehr erwartet werden konnte, als nach *Arfvedson's* Erfahrung beim Schmelzen von Borsäure mit überschüssigem Natron ein dreifach basisches Salz, drittelborsaures Natron, entsteht.

Das untersuchte Salz zeigte also eine, der des vorhergehenden Kalisalzes analoge, Zusammensetzung, denn es enthielt:

	in 249,5 Gr.		in 100 Th.
1 M. G. wasserleeres doppelt-weinsaures Natron	166,14	Weinsäure	66,80
	39,09	Natron .	15,67
½ M. G. wasserleere Borsäure	43,59		17,53
	248,82		100,00.

Aus dem zweiten Versuche waren hervorgegangen:

	für 10 Gr.	für 100 Th.
Natron . } Borsäure	3,40	34,0
Weinsäure	6,60	66,0
	10,00	100,0.

Wenn nun einerseits durch diese abermaligen Versuche die Statthaftigkeit des bereits berührten, zwischen der Bor- und Weinsäure in den untersuchten Salzen stattfindenden, Verhältnisses als erwiesen betrachtet werden kann, so führt anderseits die analoge Zusammensetzung dieser Salze mit den bekannten, vom Hrn. Prof. *Dulk* wiederholt untersuchten, basischen weinsauren Doppelsalzen zu dem fast eben so unzweifelhaften Schlusse, dass die Borsäure in jenen fraglichen Verbindungen die Stelle des Eisen- und Antimonoxyds in letzteren Salzen vertritt, also eine basische Rolle spielt. Einer solchen Constitution entspricht auch das Verhalten starker Mineralsäuren, der Weinsäure und des Weingeistes gegen die wässerige Lösung dieser Salze. Mineralsäuren bewirken nämlich darin keine Fällung, weder von Weinstein, noch von Borsäure, wiewohl letzteres allgemein angegeben wird. Weinsäure fällt aus dem ersten Salze sogleich, aus den letzteren erst nach längerer Zeit saure weinsteinsaure Salze. Weingeist von 0,810 entzieht allen drei Salzen sowohl Weinsteinsäure, als auch Borsäure; ich habe zu wiederholten Malen eine und dieselbe Portion gewöhnlichen Boraxweinsteins mit solchem Weingeiste behandelt, und stets gab derselbe beim Verbrennen Spuren von Borsäure zu erkennen und hinterliess auch einen verkohlenden Rückstand.

Die Angabe von *Bucholz*, dass eine wässerige Lösung von gewöhnlichem Boraxweinsteine bei längerem Stehen Krystalle von saurem weinsteinsaurem Natron absetze, ist durch *Martius* beseitigt worden, welcher zeigte, dass diese Krystalle einem Doppelsalz aus saurem weinsaurem Kali und weinsaurem Kalk angehören *).

Demnach dürfte sich also die Zusammensetzung der untersuchten Salze durch folgende stöchiometrische Formeln darstellen lassen:

---

*) *Kastner's* Archiv für Chemie und Meteorologie. B. I. S. 361.

I. $3\dot{K}\overline{T} + \dot{N}a\overline{T} + \dddot{B}\,\overline{T}^2 + 3\dot{H}$ oder

3 M. G. Kali . .	1769,748	21,184
1 „ „ Natron . .	390,897	4,679
1 „ „ Borsäure .	871,966	10,437
6 „ „ Weinsäure	4984,254	59,661
3 „ „ Wasser .	337,427	4,039
	8354,292	100,000.

II. $2\dot{K}\overline{T} + \dddot{B}\,\overline{T}^2$ oder

2 M. G. Kali . .	1179,832	21,953
1 „ „ Borsäure .	871,966	16,223
4 „ „ Weinsäure	3322,836	61,824
	5374,734	100,000.

III. $2\dot{N}a\overline{T} + \dddot{B}\,\overline{T}^2$ oder

2 M. G. Natron . .	781,794	15,707
1 „ „ Borsäure .	871,966	17,703
4 „ „ Weinsäure	3322,836	66,590
	4976,596	100,000.

---

4. *Ueber eine isomerische Modification der Weinsteinsäure*,

von

H. Braconnot *).

Die Wein- und Traubensäure haben bekanntlich das erste wohlerwiesene Beispiel der Isomerie dargeboten. Die scharfsinnigen Betrachtungen des Herrn *Dumas* über diese ausserordentliche Erscheinung haben mir eine Thatsache in das Gedächtniss zurückgerufen, welche ich an der Weinsäure zu beobachten Gelegenheit gehabt habe und die sich an jene Erscheinung zu reihen scheint.

4 Grm. dieser Säure einen Augenblick lang einer lebhaften Wärme ausgesetzt, schmolzen unter Aufschwellen, und hinterliessen nach dem Erkalten eine trockene, gelbliche Substanz, welche so durchsichtig war wie Gummi

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* XLVIII. S. 299 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

und 0,65 Grm. wog. Diese Substanz wird beim Erwärmen weich, und erlangt eine grosse Zähigkeit, wodurch sie fähig wird in langen, haarfeinen Fäden ausgezogen zu werden.

Diese schnelle Formänderung, welche an den Dimorphismus des Schwefels erinnert, deutet auf eine neue moleculare Anordnung, oder auf den Uebergang eines isomerischen Zustands in einen andern. In der That besitzt auch die Weinsäure, welche in dieser Weise der Einwirkung der Wärme ausgesetzt gewesen ist, nicht mehr ihre früheren Eigenschaften; sie ist unkrystallisirbar, und hat das Ansehen eines dicken, zähen Schleimes, welcher die Feuchtigkeit der Luft anzieht.

Setzt man zu einer Auflösung derselben in warmem Wasser allmälig kohlensauren Kalk, um sie zu sättigen, so entsteht nicht, wie bei der gewöhnlichen Weinsäure, ein sandiger Niederschlag von krystallisirtem weinsteinsauren Kalke, sondern die Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und setzt eine kleberige, schleimige, durchsichtige, geschmacklose Masse ab, welche sich zwischen den Fingern in Fäden zieht, wie Terpentin. Dieses Kalksalz ist im ausgetrockneten Zustande durchsichtig, unveränderlich an der Luft und dem arabischen Gummi ähnlich. In Wasser oder verdünnter Essigsäure erwärmt, wird es von Neuem flüssig, in dem es seine ursprüngliche, zähe und leimige Consistenz wieder annimmt ohne sich merklich aufzulösen; durch einen Ueberschuss seiner Säure wird es aber in der Wärme sogleich wieder aufgelöst, und hinterlässt dann, nach dem Verdampfen der Flüssigkeit bis zur Trockene, eine trockene, säuerliche Masse, welche brüchig, durchsichtig wie Firniss und an der Luft unveränderlich ist; wird diese Masse einige Zeit lang unter kaltes Wasser getaucht, so scheint in ihr eine moleculare Bewegung vorzugehen, welche die Weinsäure zu ihrem ursprünglichen Zustande zurückführt, indem sich nun ein sandiger Absatz von gewöhnlichem weinsteinsauren Kalk, ablagert.

Die durch Erhitzung veränderte Weinsteinsäure löst

auch die Talkerde auf und liefert damit eine bittere Flüssigkeit, welche nach dem Verdampfen einen firnissartigen Ueberzug zurücklässt. Die krystallisirte Weinsteinsäure verhält sich ganz anders mit jener Erde, indem, wie bekannt, sogleich ein pulveriges, in Wasser schwerlösliches, weisses Salz niederfällt.

Mit Natron erzeugt die veränderte Säure eine schleimige, unkrystallisirbare Verbindung, welche die Feuchtigkeit der Luft anzieht.

Mit Kali erhält man ein ähnliches Resultat; bei überschüssiger Säure bildet sich ein weisser, fein zertheilter Niederschlag, welcher eben so wenig löslich ist, als der Weinstein, aber kein so körniges Ansehen besitzt. Von Neuem in warmem Wasser aufgelöst, liefert es beim Erkalten undurchsichtige, weisse Platten, worin man kaum Rudimente von Krystallen erblickt. Uebrigens liefert dieses Salz durch Sättigung mit Natron eine, dem Seignettesalz ähnliche, krystallinische Verbindung.

Wiewohl nun die der Einwirkung der Wärme ausgesetzt gewesene Weinsteinsäure allerdings kein vollkommen permanent isomerischer Körper ist, so bietet sie doch wenigstens eine bemerkenswerthe Tendenz zu einem solchen Zustande dar.

---

5. *Fernere Versuche über die desinficirende Kraft erhöheter Temperatur,*

vom

Dr. *W. Henry* in Manchester. *)

Der Ausbruch der Cholera in England gab dem Dr. *W. Henry* Veranlassung, seine Versuche über die desinficirende Kraft erhöheter Temperaturen (welche im ersten Hefte des gegenwärtigen Jahrganges vorliegender Zeitschrift

*) Aus dem *Philos. Magaz. and Ann. of Philos.* N. S. Novbr. 1831. S. 22. im Auszug übersetzt von *Ad. Duflos.*

mitgetheilt worden sind) fortzusetzen und auch auf das Typhus- und Scharlachcontagium auszudehnen.

Ein ausgezeichneter Fall von Typhus, welcher sich im Hospitale für Fieberkranke zu Manchester ereignete, und woran auch der Patient (ein weibliches Individuum, 19 Jahr alt) am 14. Tage starb, gab Gelegenheit zu Versuchen, welche der Herr Verfasser folgendermassen beschreibt.

„Eine flanellene Jacke ohne Aermel wurde zwischen dem zehnten und elften Tage der Krankheit mit dem Körper der Kranken in Berührung gesetzt. Am folgenden Tage wurde diese Jacke durch eine zweite ersetzt, und diese wieder am nächsten Tage durch eine dritte. Jede derselben hatte die Kranke mehrere Stunden lang getragen. Der erste Wamms wurde hierauf, nachdem er einen Zeitraum von sieben Viertelstunden hindurch einer Temperatur zwischen 204° und 205° F. ausgesetzt worden war, zwei Stunden lang in einer Entfernung von 12 Zoll unter die Nasenlöcher einer mit Schreiben beschäftigten Person gehalten. Der zweite Wamms wurde, nach einer in gleicher Weise damit vorgenommenen Erhitzung, von derselben Person auf dem Leibe getragen. Der dritte Wamms endlich wurde in einer luftdichten Büchse von Zinn 36 Tage hindurch aufbewahrt, in der Absicht die Wirksamkeit irgend eines Ansteckungsstoffs, welcher möglicher Weise der Zersetzung entgangen seyn konnte, zu entwickeln; hierauf wurde er vier Stunden lang in einem Abstande von zwölf Zoll vom Gesichte derselben Person hingestellt, und während der ganzen Zeit ein sanfter Luftzug davon aus gegen die Person hin erregt. Es zeigten sich keine übelen Wirkungen."

„Ich weiss wohl," fährt Dr. *Henry* fort, „dass den also erhaltenen negativen Resultaten nur der verhältnissmässige Antheil des Werthes beizulegen ist, welcher ihnen als Theil einer zahlreichen Reihe von Experimenten zugekommen seyn würde. Denn die Aufnahme des Contagiums durch eine in dessen Sphäre befindliche Person, ist so sehr von Prädisposition und anderen Umständen abhängig, dass, um die Abwesenheit von Zunder in einem Falle wie der vorhergehende darzuthun, allerdings eine viel grössere

Angabe von Thatsachen erforderlich ist. Ich lege daher auf eine so beschränkte Zahl derselben nicht viel Gewicht. Indess dürfte es doch nicht unzweckmässig seyn zu erwähnen, dass während des ersten Versuches, die Person, welche sich demselben unterwarf, in Folge vorgängiger Arbeiten sehr abgespannt war, auch bis zu dessen Schluss ein achtstündiges, ununterbrochenes Fasten beobachtet hatte, sich also in einem Zustande befand, welcher die Wirksamkeit des Contagiums, falls ein solches vorhanden war, ausserordentlich begünstigt."

Hierauf geht nun Dr. *Henry* zu den Versuchen über, welche mit Scharlachkranken angestellt wurden. Unter den letzteren befand sich eine der Krankenwärterinnen vom Reconvalescenten-Hospitale, Namens *Gerrard*; sie war 19 Jahr alt und litt an jener Form des Scharlachs, welche *scarlatina anginosa* genannt wird. Die Symptome der Krankheit erlaubten keinen Zweifel über die Natur derselben. Ein zweiter Patient war *Sarah Gerrard*, eine jüngere Schwester der vorhergehenden; ein dritter *W. Johnston*, 11 Jahr alt, und ein vierter *Robert Green*, 15 Jahr alt. Bei *Johnston* waren die Erscheinungen nicht allein völlig unzweideutig, sondern es war auch derselbe der letzte von vier Kindern, (nicht alle aus einer Familie) welche in regelmässiger Folge durch gegenseitige Mittheilung angesteckt worden waren.

„1) Eine Jacke, welche die ältere *Gerrard* alle Nächte seit dem ersten oder zweiten Tage nach dem Ausbruche des Scharlachs getragen hatte, wurde 4½ Stunde lang einer Temperatur von 204° F. ausgesetzt und am 8. November einem Knaben von 6 Jahren um den Leib gegeben. Nachdem sich am 15. noch keine Symptome gezeigt hatten, wurde demselben Knaben eine zweite Jacke angezogen, welche von *Johnston* am zweiten Tage nach dem Erscheinen des Scharlachs länger als zwölf Stunden getragen, und hierauf 2¼ Stunden lang in einer Temperatur zwischen 200° und 204° erhitzt worden war. Nach Verfluss von 32 Tagen, während dessen der Knabe die Jacke immerfort getragen hatte, befand er sich noch vollkommen gesund."

„2) Eine Jacke, welche die ältere *Gerrard* am 4. und 5. Tage nach dem Erscheinen des Ausschlages 32 Stunden lang getragen hatte, wurde am 19. November drei Stunden lang in einer Temperatur von 204° erhitzt, und dann einem Mädchen von 12 Jahren bis zum 30. Nvbr. umgegeben, aber ohne Erfolg. Ein ähnliches negatives Resultat fand Statt, als die oben erwähnte Jacke durch eine andere, welche die *Sarah Gerrard* getragen hatte, ersetzt wurde."

„3) Eine Jacke, von der *Sarah Gerrard* drei Tage lang, vom zweiten Tage nach Ausbruch des Ausschlages an gerechnet, getragen und dann zwei Stunden hindurch bis zu 200° erhitzt, wurde am 19. einem Knaben von 10 Jahren angezogen. Am 30. wurde diese Jacke durch eine zweite ersetzt, welche von *Robert Green* am ersten und zweiten Tage des Ausbruches getragen, und darauf nur eine Stunde lang im Desinfectionsapparate bis zu 204° erhitzt worden war. Es zeigten sich keine Symptome von Ansteckung."

„4) Eine Jacke, welche die ältere *Gerrard* 17 Stunden lang, am 7. und 8. November, (dem zweiten und dritten Tage des Ausbruches) angehabt hatte, wurde bis zum 25. in einer Flasche fest verschlossen, dann 4½ Stunden lang einer Temperatur zwischen 200° und 206° ausgesetzt, und endlich einem Mädchen von 13 Jahren umgegeben. Als am 30. November noch keine Wirkung erfolgt war, wurde die Jacke durch eine andere ersetzt, welche *Johnston* am dritten Tage des Ausschlages 11 Stunden hindurch getragen hatte, und dann durch eine zweistündige Erhitzung bis zu 204° desinficirt worden war. Es zeigten sich keine Symptome von Scharlach."

„Was nun die Kinder anbelangt, welche in den vorhergehenden Fällen mit den desinficirten Jacken bekleidet worden waren, so hatte man sich vorher durch die sorgfältigsten Nachforschungen überzeugt, dass sie den Scharlach noch nicht gehabt hatten und daher für diese Krankheit noch empfänglich waren. Die Kinder selbst wurden aber jeden Tag sorgfältig untersucht, so dass auch nicht das geringste Symptom der Beobachtung entgehen konnte."

„Die beschriebenen Versuche erscheinen mir hinlänglich zahlreich, um zu beweisen, dass der Ansteckungsstoff des Scharlachs durch eine, mindestens einstündige Erhitzung bei einer Temperatur nicht unter 200° entweder zerstreut oder zerstört werde. Es scheint mir wahrscheinlicher, dass er zerlegt werde, als dass er nur verflüchtigt werden sollte, weil doch die Kuhpockenmaterie, wiewohl eine Erhitzung bis zu 120° sie ihres flüchtigen Bestandtheiles beraubt, durch Temperaturen unter 140° nicht unwirksam gemacht wird. In Bezug auf das Contagium des Scharlachs, habe ich es weder für nothwendig, noch für angemessen gehalten, die niedrigste Temperatur und die kürzeste Zeit für die desinficirende Wirkung genau zu bestimmen, zumal da diese Puncte, welche ohnedem keine praktische Wichtigkeit besitzen, doch nicht ohne wirkliche Mittheilung der Krankheit hätten entschieden werden können. Noch weniger hielt ich es für nothwendig und zweckdienlich durch Erregung der Krankheit zu prüfen, ob die Jacken mit dem Contagium des Scharlachs auch wirklich imprägnirt waren."

„Es kann allerdings gesagt werden, dass unsere Schlussfolge noch befriedigender gewesen seyn würde, wenn sie sich auf eine grössere Anzahl von Beispielen gründete. Aber Versuche der Art, wie sie im Vorhergehenden beschrieben worden sind, führen so manche Schwierigkeiten mit sich, welche eine grössere Vervielfältigung derselben als absolut nothwendig ist, verbieten. Anderer Hindernisse nicht zu gedenken, will ich nur erwähnen, dass es keinesweges leicht ist, junge, zu diesem Behuf in jeder Art taugliche Personen zu finden; diese, wie in den angeführten Beispielen geschehen ist, von allen anderweitigen zufälligen Ansteckungen zu bewahren, und endlich unter die wachsame Pflege von Beobachtern zu stellen, welche im Stande sind, jedes noch so undeutliche Symptom, welches eintreten konnte, zu bemerken und die geeigneten Mittel dagegen anzuwenden. Man verkenne daher nicht, dass die Folgerung, welche sich aus der zerstörbaren Beschaffenheit der Zunder des Scharlachs in Bezug auf andere Contagien

ziehen lässt, bis dahin nur noch auf Analogie beruht, und eine weitere Ausdehnung der Versuche auf die übrigen bekannten Arten derselben ferner nothwendig bleibt. Wie dem auch sey, so hat doch die Sache selbst in ihrer Gesammtheit dadurch einen grossen Zuwachs von Wahrscheinlichkeit erhalten, dass gezeigt worden ist, wie die Hitze sich nicht allein gegen den Ansteckungsstoff der Kuhpocken, sondern auch gegen das energische und giftige Contagium des Scharlachs wirksam zeigt."

„Die Umstände unter welchen die Versuche angestellt wurden, machen es, meines Erachtens, erweislich, dass die desinficirende Wirkung der Wärme allein angehört; Luftwechsel konnte keinen Antheil daran haben, da das Behältniss, worin sich die inficirten Jacken befanden, jedesmal verschlossen wurde. Die Erscheinungen reduciren sich also auf die einfachste Form, und die Resultate setzen uns in Besitz eines desinficirenden Mittels, welches, als das stärkste das die Natur hervorbringt, die verborgensten Schlupfwinkel der Materie in ihren verschiedenen Zuständen durchdringt. Als Desinfectionsmittel solcher Gegenstände, welche fähig sind, das Contagium aufzunehmen und zurückzuhalten, ist die Hitze allen, zu denselben Zwecken angewandten, Dämpfen oder Gasen überlegen, insofern der Durchgang dieser letzteren durch einige Lagen des zusammengepressten Materials gehemmt werden kann, während dagegen die Wärme, bei hinreichender Zeit, ungeachtet aller dieser Hindernisse ihren Weg findet. Um jedem Missverstande zu begegnen, muss ich indess wiederholen dass sich mein Vorschlag lediglich auf die Zerstörung der Contagien in den sogenannten giftfangenden Substanzen durch Wirkung der Hitze beschränkt: z. B. in inficirten Kleidungsstücken von jeder Beschaffenheit, in Bettzeugen und Bettgeräthe jeglicher Art, welche durch Waschen beschädigt werden würden, ferner in Koffern und anderen von Reisenden aus inficirten Orten mitgebrachten Gepäcken, und endlich in solchen Waaren, von denen entweder bewiesen oder höchst wahrscheinlich gemacht werden kann, dass sie fähig sind, den Ansteckungsstoff aufzunehmen."

Schlüsslich theilt der Herr Verf. noch eine ausführliche Beschreibung eines zweckdienlichen Apparates zur Bewerkstelligung des vorgeschlagenen Desinfectionsverfahrens, welches eine weitere Ausführung von dem ist, was am Schlusse der ersteren Abhandlung in der Kürze angedeutet wurde. Er besteht, wie aus der beigefügten Abbildung (Taf. I. Fig. 10.) erhellt, aus zwei Kesseln von Kupfer oder verzinntem Eisen, von denen der innere (*B*) in einem weiteren von ähnlicher Form steckt, auf dessen Rand er mit dem Saum aufliegt und angelöthet ist. Der Raum (*DD*) zwischen beiden Kesseln ist zur Aufnahme des Dampfes bestimt. Der Boden des äusseren Kessels läuft etwas abschüssig zu, und ist in der Mitte mit einer kurzen Röhre versehen, mittelst welcher man den Dampf einlassen, und das Wasser auch zurückfliessen kann. Der Raum (*B*) ist der Aufnahmsort für die Gegenstände, welche erhitzt werden sollen. Um jeden Wärmeverlust durch die Wände des äusseren Kessels zu vermeiden, sind diese, wie in *CC* dargestellt ist, mit irgend einer nicht leitenden Substanz, als Hanf, Strohseilen oder Flanellstreifen umgeben, und diese wieder, um eine Verschiebung derselben abzuwehren, mit Fassdauben überlegt, welche durch Reifen von Holz oder Metall zusammengehalten werden. Ueber der Oeffnung des Apparats ist ein Deckel von Holz angebracht, welcher in der Mitte in der Weise zusammengefügt ist, wie es die Zeichnung darstellt, so dass er nach Belieben zur Hälfte oder auch ganz abgenommen werden kann. Aus diesem Deckel geht rechts eine Röhre *A* hervor, welche zum Zwecke hat, die etwaigen inficirenden Effluvien, welche vielleicht unzersetzt entweichen könnten, in den Rauchfang abzuleiten. Durch eine Oeffnung der andern Hälfte des Deckels ist ein Thermometer auf eine schickliche Weise eingesenkt, auch befindet sich auf derselben Seite ein kleiner Hahn *h*, welcher nach Belieben weggenommen werden kann, und wenn er geöffnet ist, eine Communication zwischen dem Raume *DD* und der Atmosphäre herstellt.

Die ganze Vorrichtung ruht auf dem Tische *EE*, wel-

cher zu diesem Behuf ausgehöhlt ist und worauf man sie mit Hülfe von vier kleinen Riegeln befestigt, welchen man durch Schrauben den gehörigen Halt verschafft. Auf der Zeichnung sind zwei dieser Riegel sichtbar.

Der kleine Kochkessel *g* hat einen beweglichen Deckel, aus dessen Mitte eine Röhre *FF* von 5 oder 6 Fuss oder auch von jeder andern erforderlichen Länge hervorgeht, welche in die, aus dem Dampfkessel ausgehende, Röhre passt. Des geringen Raumes wegen ist diese Röhre auf der Zeichnung nur in Bruchstücken dargestellt. Die beigegebene Scale giebt übrigens die Dimensionen eines jeden Theils des Apparats an; doch versteht sich von selbst, dass diese Dimensionen ebenso, wie die Form der Vorrichtung, je nach dem Bedürfnisse zweckmässig abgeändert werden können.

Der Kessel *g* wird zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllt, welches Behufs der Zeitersparniss schon heiss seyn kann, dann, nachdem alle Fugen mit auf Papier gestrichenem Mehlkleister verschlossen worden sind, über das Feuer gesetzt, die Oeffnung *g*, wodurch nöthigenfalls das verbrauchte Wasser ersetzt werden kann, mit einem Korke verpfropft und der kleine Lufthahn *h* geöffnet, um der im Raume *DD* enthaltenen Luft einen Ausgang zu verschaffen. Die beiden Hälften des Deckels werden gehörigen Orts aufgesetzt und das Thermometer in die Oeffnung eingelassen. Sobald letzterer eine Temperatur von 200° F. anzeigt, wird die Hälfte des Deckels, woraus das Rohr *A* hervorgeht, abgenommen, die inficirten Gegenstände eingesetzt und der Deckel wieder aufgelegt *).

*) Es versteht sich übrigens von selbst, dass Form und Einrichtung dieses Apparates sehr mannigfach abgeändert werden können. So beschreibt der Herr Verfasser selbst neuerdings wieder einen solchen, nach seiner Meinung noch zweckmässiger eingerichteten, Apparat zur Desinfection der Betten, Kleidungsstücke u. s. w. für Cholera-Lazarethe in derselben Zeitschrift, Märzheft 1832. *d. H.*

Zur Meteorologie.

1. *Untersuchungen über den Einfluss des Monds auf die Veränderungen in unserer Atmosphäre,*

vom

Prof. *Schübler* in Tübingen.

Der 59. Band dieser Zeitschrift enthielt die Resultate der Untersuchungen von *Flaugergues* über den Einfluss des Monds auf die Veränderungen des Barometers; sie veranlassten mich zu einer Reihe ähnlicher Untersuchungen über die Menge der wässerigen Niederschläge aus unserer Atmosphäre, welche mich zu entsprechenden Resultaten führten. Ich theilte das nähere Detail dieser Untersuchungen in einer besondern Abhandlung mit *). Die meisten wässerigen Niederschläge ereignen sich nach diesen Untersuchungen ungefähr in der Mitte zwischen dem Vollmond und ersten Viertel zur Zeit des zweiten Octanten, die wenigsten zur Zeit des letzten Viertels; *Flaugergues* hatte nach einem Mittel 20jähriger Beobachtungen, diesen Resultaten entsprechend, für die Zeit des zweiten Octanten den tiefsten, für die Zeit des letzten Viertels dagegen den höchsten Barometerstand erhalten. — Es könnte auffallen, dass der synodische Umlauf des Monds in unserer Atmosphäre nur eine einfache monatliche Periode veranlassen sollte, da sich vielmehr nach den Gesetzen der Attraction zweimonatliche, der Ebbe und Fluth der Weltmeere entsprechende, Maxima und Minima erwarten lassen würden. Ich zeigte jedoch schon bei meinen aus 28jährigen Beobachtungen abgeleiteten Resultaten, dass ausser dem grössern, dem Vollmonde

*) Leipzig in der *Baumgärtner*'ischen Buchhandlung 1830 mit mehreren Tabellen und zwei Kupfertafeln.

näher liegenden Maximum, ein zweites, kleineres Maximum eintritt, auf welches ein kleineres Minimum folgt, wie auch dieses die meiner Abhandlung beiliegenden, Zeichnungen deutlich zu erkennen geben. In Monaten, in welchen sich zugleich Sonnen- und Mondfinsternisse ereignen, werden diese monatlichen zwei Maxima und Minima am grössten; sie würden sich ohne Zweifel auch in den mittleren Barometerhöhen bemerken lassen, wenn diese für die einzelnen Tage aus einer längern Reihe von Jahren auf ähnliche Art berechnet würden.

Da 28jährige Beobachtungen noch nicht genügend erscheinen dürften, um das Regelmässige in diesen monatlichen Perioden der Schwankungen der Niederschläge aus unserer Atmosphäre aufzufinden, so unterwarf ich vor kurzem eine fortlaufende Reihe 60jähriger, im südwestlichen Deutschland angestellter, Beobachtungen einer nähern Berechnung, wodurch sich nicht nur die früher schon aufgefundenen Hauptverhältnisse dieser mittleren monatlichen Schwankungen bestätigt zeigten, sondern auch die Verhältnisse dieser beiden monatlichen Maxima und Minima deutlicher hervortreten. — Das nähere Detail dieser Untersuchungen würde sich für diese Zeitschrift nicht wohl eignen; ich werde sie in dem Archiv der Meteorologie von Herrn Prof. *Kastner* mittheilen und begnüge mich daher hier nur, die Hauptresultate zu erwähnen, mit einer gedrängten Angabe des Verfahrens, wie ich diese Resultate berechnete.

Um im synodischen Umlaufe des Mondes zuerst acht gleiche Zeitabschnitte zu erhalten, theilte ich jede Phase durch die Octanten in zwei Hälften und addirte sämmtliche, diesen einzelnen Zeitabschnitten zukommenden Regentage; ich erhielt dadurch für diese 60 Jahre, während welchen sich 9150 Regentage ereigneten, folgende Resultate, wobei ich unter Regentagen überhaupt alle Tage verstehe, an welchen ich einen wässerigen (in Regen, Schnee oder Schlossen bestehenden) Niederschlag aufgezeichnet fand.

Die Zahl der Regentage betrug:

vom	4ten Octanten bis Neumond	1127
—	Neumond bis 1ten Octanten	1114
—	1ten Octanten bis 1ten Viertel	1118
—	1ten Viertel bis 2ten Octanten	1204
—	2ten Octanten bis Vollmond	1187
—	Vollmond bis 3ten Octanten	1184
—	3ten Octant. b. letzten Viertel	1105
—	letzten Viertel b. 4ten Octant.	1111.

Die Zahl der Regentage betrug daher

in der Hälfte des Umlaufs vom 1ten bis 5ten Octanten	4693
in der andern Hälfte v. 5ten Octant. durch den Neumond	4457.

In der auf den Vollmond fallenden Hälfte des synodischen Umlaufs, ereigneten sich daher 236 Regentage mehr als in der entgegengesetzten auf den Neumond fallenden Hälfte.

Um nun nachher zu finden, auf welche Tage des synodischen Umlaufs im Mittel die beiden Maxima und Minima fallen, theilte ich jeden der Octanten in vier weitere Theile, ich erhielt dadurch für jeden synodischen Umlauf 32 gleiche Zeitabschnitte, wovon jeder nahe hin einem Tag (genauer 0,9228 Tagen oder 22,147 Stunden) entsprach, die sich auf jeden Fall wieder leicht auf gewöhnliche Tage reduciren liessen, addirte die auf diese Tage kommenden Niederschläge und zog aus den angrenzenden Tagen die Mittelzahlen, um zufällige Unregelmässigkeiten auszugleichen *), ich erhielt dadurch folgende mittlere monatliche Periode:

*) Ueber das Nähere dieser Berechnung muss ich auf Seite 4—6 meiner oben angeführten Abhandlung verweisen; um etwaigen Zweifeln zu begegnen werde ich auch hierüber einiges Weitere im Archiv der Meteorologie mittheilen.

Regentage.	Mittlere Zahl	*Veränderungen.*
am Tag vor dem 4ten Octanten .	275,8	
am Tag des 4ten Octanten . . .	277,6	zunehmende Regenmenge.
am folgenden Tag	279,5	
	282,0	
am Tag vor dem Neumond . . .	283,6	
am Tag des Neumonds	283,6	kleines Maximum.
am folgenden Tag	282,1	
	279,8	
am Tag vor dem 1ten Octanten .	278,1	
am Tag des 1ten Octanten . . .	277,3	kleines Minimum.
am folgenden Tag	277,7	
	279,5	
am Tag vor dem 1ten Viertel . .	282,7	schnell zunehmende Regenmenge.
am Tag des 1ten Viertels . . .	288,0	
am folgenden Tag	294,0	
	298,2	
am Tag vor dem 2ten Octanten .	300,5	grosses Maximum.
am Tag des 2ten Octanten . . .	299,4	
am folgenden Tag	298,1	
	297,0	
am Tag vor dem Vollmond . .	296,9	langsam abnehmende Regenmenge.
am Tag des Vollmonds	296,8	
am folgenden Tag	296,7	
	296,3	
am Tag vor dem 3ten Octanten .	294,9	
am Tag des 3ten Octanten . . .	291,2	
am folgenden Tag	285,4	schnell abnehmende Regenmenge.
	278,9	
m Tag vor dem letzten Viertel .	274,3	
am Tag des letzten Viertels . . .	272,7	grosses Minimum.
am folgenden Tag	273,1	
	274,7	

Diese aus einer mehr als doppelt so langen Reihe von Beobachtungen abgeleiteten Resultate zeigen daher mit unbedeutenden Abänderungen dieselbe mittlere monatliche Periode, welche schon meine früheren, aus 28jährigen Beobachtungen beruhenden Untersuchungen ergeben hatten. Der Einfluss des Monds auf die Menge der wässerigen Niederschläge aus unserer Atmosphäre, scheint daher nicht weniger bestimmt angenommen werden zu können, als der

auf die Ebbe und Fluth in unsern Weltmeeren, obgleich dieser Einfluss auf unsere Atmosphäre bei den vielen localen und zufälligen Veränderungen weit schwerer, und nur aus Mittelzahlen vieljähriger Beobachtungen nachzuweisen ist.

Um mich noch auf einem andern Wege von der Anwesenheit dieser monatlichen Perioden zu überzeugen, theilte ich meine 60jährigen Beobachtungen, je nach der verschiedenen Grösse der Abweichung des Mondes, welche er in den einzelnen Jahren monatlich, während seiner Lunistitien erreicht, in drei Theile, indem diese bekanntlich in 19 Jahren von 18¼ Graden bis 28¾ Graden wechselt, und berechnete für jede dieser Reihe von Jahren abgesondert, die mittlere Grösse dieser monatlichen Schwankungen. Die Hauptresultate wiederholten sich in jeder dieser Beobachtungsreihen, wobei sich aber der merkwürdige Umstand zeigte, dass sich die mittlere Grösse dieser monatlichen Schwankungen, der Grösse der Abweichung des Monds entsprechend, abänderte; die mittlere Menge der Niederschläge zur Zeit des grössern Maximums verhielt sich zur Menge der Niederschläge zur Zeit des grössern Minimums

in den Jahren mit grosser Abweichung = 100 : 84,8
- - - - mittlerer Abweichung = 100 : 89,0
- - - - geringer Abweichung = 100 : 91,5

Die mittlere Menge der Regenmenge zur Zeit des Vollmondes (an dem Tage des Vollmondes den ihm zunächst vorausgehenden und ihm zunächst folgenden Tag) verhält sich zur Regenmenge zur Zeit des Neumondes

in den Jahren mit grösster Abweichung = 100 : 90,2
- - - - mittlerer — — = 100 : 95,2
- - - - geringer — — = 100 : 97,6

Die mittlere Regenmenge in der auf den Vollmond fallenden Hälfte des synodischen Umlaufs vom ersten bis dritten Octanten verhielt sich zur Regenmenge auf der entgegengesetzten, auf den Neumond fallenden, Hälfte vom dritten Octanten bis zum ersten Octanten

in den Jahren mit grösster Abweichung = 100 : 92,4
- - - - mittlerer — — = 100 : 94,5
- - - - geringer — — = 100 : 95,3

Auf ähnliche Art wurden alle Verhältnisse grösser in den ersteren, geringer in den letzteren Jahren.

In den Jahren der grössern Abweichung rückt der Eintritt des grössern Maximum dem Vollmonde näher, in den Jahren der geringern Abweichung nähert es sich dagegen mehr dem ersten Viertel; auf ähnliche Art hatten schon meine früheren Untersuchungen ergeben, dass das grosse Maximum in der Mitte des Sommers näher dem Vollmond, in der Mitte des Winters dem ersten Viertel näher rückt.

Das ins genauere Detail Gehende dieser Untersuchungen mit den weiteren Belegen werde ich gleichfalls im Archive der Meteorologie niederlegen.

Betrachten wir etwas näher die Verhältnisse dieser monatlichen Schwankungen in der Menge der wässerigen Niederschläge, so ist der Einfluss der Attractionsverhältnisse auf sie im Allgemeinen nicht zu verkennen; die beiden Maxima stehen offenbar mit dem Neumond und Vollmond in Beziehung, ebenso ist die Regenmenge im Mittel grösser zur Zeit der Syzygien, als zur Zeit der Quadraturen. Ausser den Attractionsverhältnissen scheint jedoch noch ein zweites Moment auf diese Verhältnisse einzufliessen; die bedeutend stärkere Zunahme der Niederschläge bei Annäherung zum Vollmonde, die mit Eintritt desselben Anfangs nur langsam abnehmende Regenmenge, die überhaupt grössere Regenmenge in der auf den Vollmond fallenden Hälfte des synodischen Umlaufs, das stärkere Hervortreten dieser monatlichen Schwankungen in den Jahren der grössern Abweichung des Mondes, während seiner Lunistitien, in welchen sich dieser höher über unsern Horizont erhebt — scheinen darauf hinzudeuten, dass das Licht des Monds auf irgend eine Art auf die chemischen Processe in unserer Atmosphäre von Einfluss ist, worüber erst künftige Beobachtungen weitere Aufschlüsse erwarten lassen. Andeutungen dazu gab ich schon in meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand *), von welchen mir die Annahme

*) S. 90 u. folg. der oben angeführten Schrift.

einer unmittelbaren Einwirkung des Lichts auf chemische Processe noch am wahrscheinlichsten ist, worauf so manche Erscheinungen hinweisen *); ich erinnere hier nur an die bekannte Erscheinung der Schwärzung des Chlorsilbers, welche schon das schwache gebrochene Tageslicht selbst im Schatten in niederen Temperaturen von mehreren Graden unter dem Eispuncte so leicht veranlasst **). Eine durch das Licht in der Kälte eingeleitete Wärmeerweckung kann wohl hier nicht die Ursache seyn. — Es ist bekannt, dass bei gesättigten chemischen Auflösungen oft eine Kleinigkeit die Aggregations- und Krystallisationserscheinungen einleitet, welche sich dann oft schnell über grosse Räume fortpflanzen; nicht weniger bekannt ist es, dass oft grosse Strecken unserer Atmosphäre sich in einem solchen, mit Wasserdämpfen gesättigten, Zustande befinden; sollte dem Mondlicht daher eine Kleinigkeit einer solchen Einwirkung auf chemische Processe zukommen, so würden sich diese Erscheinungen genügend erklären.

---

*) *Biot's Physik*, zweite Aufl. der deutschen Bearbeitung von *Fechner*. 5r Bd. 1829. S. 271—277.

**) Wovon ich mich vor kurzem durch Versuche während dieses Winters selbst überzeugte. Bei einer Temperatur von — 8° R., der geringsten Temperatur, bei welcher ich bis jetzt diesen Winter darüber Versuche anstellen konnte, zeigte mir das Licht diese chemischen Einwirkungen noch sehr leicht, während es aus anderen Versuchen bekannt ist, dass blos dunkle Wärme, ohne Einwirkung des Lichts, selbst bei + 80° R. noch nicht diese chemischen Veränderungen hervorbringt, obgleich dieses durch höhere Hitze gleichfalls gelingt.

2. *Vermischte meteorologische Notizen,*
vom
Prof. *Schübler* in Tübingen *).

1. *Jährige Perioden in der Grösse der Barometer-Schwankungen in Stuttgart.*

Es ist bereits durch viele Beobachtungen nachgewiesen, dass die Veränderungen des Barometers in unserm Klima in der kältern Jahreszeit am grössten, in der Mitte des Sommers aber am kleinsten sind; eben so, dass sie grösser sind in nördlichen, geringer in den dem Aequator näher liegenden Gegenden. Es würde zur Ziehung der isobarometrischen Linien, (der Kenntniss der Orte, welche gleich grosse barometrische Schwankungen zeigen) deren verschiedene Krümmungen zuerst vom Herrn Prof. *Kämtz* in Halle nachgewiesen wurden **), sehr wünschenswerth seyn, die Grösse der mittleren monatlichen und jährlichen Veränderungen des Barometers für sehr verschiedene Gegenden näher zu kennen, welches nur aus den Mittelzahlen vieljähriger Beobachtungen möglich ist.

Da die mittlere Grösse dieser Schwankungen noch für keine Gegend Würtembergs näher bestimmt ist, so theilen wir sie hier nach einem Mittel zehnjähriger Beobachtungen für Stuttgart mit. Die Resultate beruhen auf Beobachtungen der zehn Jahre von 1808 bis 1811 und 1825 bis 1830; die erste Colonne der folgenden Tabelle enthält die mittlere Grösse der monatlichen Veränderungen, die zweite die grösste während dieser zehn Jahre beobachtete Veränderung, die dritte die kleinste mit Bemerkung der Jahre, in welchen diese beobachtet wurde; die Beobachtungen sind sämmtlich auf dieselbe mittlere Temperatur des Quecksilbers reducirt.

*) Aus dem *Jahresbericht über die Witterungsverhältnisse Würtembergs* (Jahrgang 1830.) im *Correspondenzblatte des Würtemberg. Landwirthschaftl. Vereins* (Bd. XX. Septbr. u. Octbr. 1831. S. 141—144.) vom Herrn Verf. gefälligst eingesandt zur Benützung für das Jahrbuch.

**) Jahrb. der Chemie u. Physik. Bd. 51. S. 168. Jahrg. 1827.

In den Monaten.	Mittlere Grösse der monatl. Veränderung.	Grösste in zehn Jahren.	Kleinste in zehn Jahren.
Januar .	11,32 Lin.	14,28 im Jahr 1808	9,57 im Jahr 1827
Februar .	12,32 —	14,98 — — 1808	8,03 — — 1826
März . .	10,95 —	14,46 — — 1828	8,18 — — 1830
April . .	9,89 —	11,81 — — 1823	7,87 — — 1830
Mai . .	7,26 —	9,77 — — 1810	5,38 — — 1829
Juni . .	6,94 —	9,52 — — 1830	3,97 — — 1827
Juli . .	5,74 —	8,61 — — 1810	3,89 — — 1825
August .	6,72 —	8,09 — — 1811	4,75 — — 1808
September	8,34 —	10,60 — — 1830	5,39 — — 1809
October .	9,95 —	13,15 — — 1825	5,51 — — 1809
November	10,51 —	13,61 — — 1825	7,25 — — 1830
December	11,88 —	14,71 — — 1811	9,56 — — 1828
Mittlere monatliche	9,32 —	13,15 — — 1825	3,89 — — 1825

Die jährliche Periode in der Grösse dieser Veränderungen ist nicht zu verkennen. Die Veränderungen sind nach diesem zehnjährigen Mittel am kleinsten im Juli, am grössten im Februar; sie sind in den Wintermonaten December, Januar und Februar beinahe doppelt so gross, als in den drei Sommermonaten Juni, Juli und August.

Die mittlere Grösse der monatlichen Veränderungen zeigt in den einzelnen Jahren nur wenige Verschiedenheiten. Sie war

im Jahr	1808	=	9,21	Pariser	Linien
— —	1809	=	9,43	—	—
— —	1810	=	9,06	—	—
— —	1811	=	9,95	—	—
— —	1825	=	10,12	—	—
— —	1826	=	8,53	—	—
— —	1827	=	8,76	—	—
— —	1828	=	9,66	—	—
— —	1829	=	9,15	—	—
— —	1830	=	9,31	—	—
Mittel dieser zehn Jahre		=	9,318	Pariser	Linien.

Diese mittlere Grösse von 9,32 Linien dürfte der Wahrheit sehr nahe kommen, indem schon die einzelnen Jahre keine bedeutende Verschiedenheiten zeigen. Di

mittleren monatlichen Veränderungen betragen in der Nähe des Aequators etwa zwei Linien, im mittlern Italien, in Rom 7,6 Linien, in Regensburg 10,1 Linien, in Petersburg 12,57, in dem, dem grössern Weltmeere näher liegenden, Schottland steigen sie bis auf 15 Linien.

Vergleicht man diese jährliche mittlere Grösse der monatlichen Barometerschwankungen mit der mittlern, den einzelnen Monaten zukommenden Grösse dieser Veränderungen; so nähert sich das jährliche Mittel in Stuttgart am meisten der mittlern Grösse der monatlichen Veränderungen der Monate April und October. In diesen beiden Monaten sind jedoch diese Veränderungen noch etwas grösser, in den Monaten Mai und September sind sie dagegen schon bedeutend kleiner.

Die mittlere jährliche Grösse dieser Barometerveränderungen, die Differenz zwischen dem höchsten und tiefsten im ganzen Jahre beobachteten Barometerstande, war in diesen zehn Jahren:

im	Jahr	1808	=	14,98	Linien
—	—	1809	=	17,42	—
—	—	1810	=	14,85	—
—	—	1811	=	16,29	—
—	—	1825	=	20,25	—
—	—	1826	=	16,26	—
—	—	1827	=	13,48	—
—	—	1828	=	15,49	—
—	—	1829	=	15,14	—
—	—	1830	=	14,30	—
Mittlere jährliche Grösse			=	15,84	Linien.

Die grössten Veränderungen zeigte das Jahr 1825 mit 20,25 Linien, in welchem sich auch in zwei seiner Monate, (in den Monaten October und November) nach der obigen Zusammenstellung, die grössten monatlichen Veränderungen ereigneten. Die kleinsten mit 13,48 Linien zeigte das Jahr 1827; zwei seiner Monate (Januar und Juni) hatten auch die kleinsten monatlichen Veränderungen.

(Fortsetzung folgt.)

3. *Ueber die Hagelstürme in Indien und die Theorie der Hagelbildung überhaupt*,

von

C. H. Nestmann in Nürnberg.

In den neuen Jahrbuche der Chemie und Physik B. III. S. 76—90, wird Professor *Olmsted's* Theorie über die Hagelbildung aus dem Grunde verworfen, weil er selbst eingestehe, dass sich auf seine Weise die Hagelschauer in Indien nicht erklären liessen.

Zufällig stimmt diese Erklärung der Hagelstürme mit der Meinigen überein, und dass es keiner gezwungenen Erklärung bedürfe, um diese Theorie auch auf die hagelnden Gewitter in Indien anzuwenden, darzuthun, ist der Zweck der gegenwärtigen Notiz.

Zur Zeit der Tag- und Nachtgleichen hat nach den bewährtesten Angaben die Schneelinie einen Gang um die Erde, welcher der auf Taf. II. angegebenen Linie gleich kommt *).

Dass sich diese Linie aber mit dem Laufe der Sonne gegen Norden, in dieser Hemisphäre heben, dagegen in der südlichen Hemisphäre senken müsse, ist der Erfahrung entsprechend. Taf. III. zeigt, wie diese Linie im Junius die Erde umgiebt. Die vom Dr. *Christie* erwähnten Hagelwetter fanden statt

1823 Mai, im 17° nördl. Breite 1000 Fuss über dem Meer
1825 und 1826 Mai oder Juni, 16° 28′ B. 75° 11′ L. 2400 F. über dem Meer

mit allezeit sehr grossen Hagelstücken, und verbreiteten Kälte nach dem Falle

1805 Juni, zu Trichinopoly, an der untern südl. Spitze von Indiens Halbinsel
1817 April, im Westen von Gamjam, ohngefähr die Breite von Goa
1822 April, auf der Küste Coromandel

also sämmtlich zu der Zeit, als die Sonne nördlich vom Aequator stand, zum Theil im Mai und Juni, wo sie den grössten nördlichen Abstand hatte, in einer Lage, die den 17ten Breitegrad nicht überstieg.

---

*) Die Zahlen innerhalb der Schneelinie sind Grade der Wärme nach *Reaumur* angenommen, von der Schneelinie abwärts um 3° für je 2000 Fuss zunehmend. Die Zahlen über der Schneelinie sind Grade der Kälte um 3° für je 2000 Fuss zunehmend.

Nach *Saussure* ist der Temperaturunterschied für 2000 Fuss $3\frac{1}{3}$° Reaumur hier aber der Bequemlichkeit halber nur 3° angenommen.

Wenn man nun auch zu der Vermuthung, dass die Schneelinie über dem Ocean wahrscheinlich nicht so hoch über seiner Oberfläche stehen dürfte, als über der mehr erhitzten Oberfläche des festen Landes, seine Zuflucht nicht nehmen will: so ist es doch nicht gegen die Regeln der Möglichkeit, noch der Wahrscheinlichkeit, dass ein in der Richtung der Linie *A* von Süden her, einfallender Luftstrom, eine Kälte in den oberen Regionen verursachen kann und muss, welche zur Hagelbildung mehr als hinreicht. In der an Dünsten überaus reichen Atmosphäre dieser Länder muss sich daher auch immer Hagel der grössesten Art bilden. Bei dieser Annahme ist nun nicht einmal die Höhe der Cordilleren überschritten; aber selbst ein horizontal vom 30° *S B* in der Höhe der Cordilleren, oder 16,000 bis 18,000 Fuss, in der Richtung der Linie *B* wehender Sturm, dürfte geeignet seyn, ein Hagelwetter hervorzubringen, wo die Steine in dieser Jahreszeit in besagten Breiten ungeschmolzen die Erdoberfläche erreichen könnten.

Nimmt man ferner noch an, dass, da die Kälte am Südpol strenger seyn soll als am Nordpol, die Grade der Kälte noch stärker seyn dürften, als auf den beiden Figuren angegeben ist, so ist die Erklärung noch wahrscheinlicher.

Dass der Hagel nur sehr selten bei Nacht fällt, sollte diess nicht einzig dem Umstande beizumessen seyn, dass ein kalter Luftstrom immer nur in eine durch die Sonnenwärme verdünnte, und dadurch weniger widerstandsfähig gewordene, Luftmasse eindringt, und zwar auf dem nächsten Wege? bei Abend oder vor Mitternacht aber nur, wenn diese Abende sehr warm waren, nach Mitternacht und gegen Tagesanbruch aber nie ein Hagelwetter, oder nur in ganz ausserordentlich seltnen Fällen Statt finden kann, weil um diese Stunden die Luft bei uns am kältesten ist? *)

Nach den erwähnten Angaben, dürfte also wohl ein Hagelwetter in den gegebenen Breiten, und in der angeführten Jahreszeit sich so leicht erklären, als im Sommer in den südlichen Gegenden von Frankreich, und anderen Ländern von gleicher Breite.

---

*) Dass aber kalte Luftströme zur Zeit der Hagelwetter Statt finden, habe ich durch den Zug der Wolken der obern Regionen sehr oft bestätiget gefunden; immer lässt sich aber diese Beobachtung nicht machen, weil oft der Himmel ganz von den unteren Wolkenschichten bedeckt ist.

I. Uebersicht der auf der Crakauer Stern[...]

1831.	Barometer in Pariser Maafs au 0° R. reducirt.			Wärme nach Réau[mur]	
	Mittlerer.	Höchster.	Tiefster.	Mittlere.	Grösste.
Januar	27'' 5''',218	den 8. 28'' 0''',638	den 28. 26'' 10''',874	— 5°,357	den 5. + 3°,8
Februar	„ 6,270	den 9. 27 11,798	den 28. „ 9,425	— 0,471	den 11. 6,9
März	„ 5,101	den 26. „ 9,527	den 16. „ 11,178	+ 2,585	den 7. 9,0
April	„ 4,010	den 2. „ 9,550	27 0,263	10,658	den 30. 19,8
Mai	„ 5,339	den 18. „ 9,552	den 1. „ 0,902	13,015	den 25. 22,9
Juni	„ 4,559	den 19. „ 8,271	den 8. „ 0,874	14,789	den 21. 25,3
Juli	„ 5,532	den 7. „ 8,963	den 1. „ 2,116	17,579	den 15. 26,7
August	„ 4,819	den 28. „ 7,667	den 23. „ 2,428	15,998	den 2.5. 22,6
September	„ 5,629	den 24. „ 10,086	den 12. „ 1,183	11,955	den 2. 22,7
October	„ 8,023	den 28. „ 11,730	den 3. „ 2,540	9,662	den 1. 15,8
November	„ 4,978	den 29. „ 11,024	den 16. 26 10,954	+ 2,065	den 2. 10,6
December	„ 5,991	den 27. „ 10,479	den 3. „ 11,456	— 1,507	den 11. + 6,5
Jährlicher Durchschnitt	27'' 5''',456	den 8. Januar. 28'' 0''',638	den 28. Febr. 26'' 9''',425	+ 7°,581	den 15. Juli. + 26°,7

Heuer das ganze Jahr durch wurde auch das *Körner*'sche Hygrometer vier[mal des] Tages aufgeschrieben; das Mittel dieses Hygrometers aus dem ganzen J[ahre ist] + 1°,396. —

Beschaffenheit der Atmosphäre.

…	Wolken mit Sonnenschein.	Trüb.	Nebel.	Regen.	Schnee.	Gewitter.	Herrschende Winde.	Stürme.
…3	T. 5	T. 23	2	1	12	-	NO. u. W.	den 12. W. 14. NW.
…1	6	21	4	6	9	-	SW.	den 28. SW.
…0	3	28	-	14	14	-	NO.	den 1. 17. 19. W. 16 SW. 26. NO. 27. O.
…1	14	15	1	15	-	3	NO. u. O.	den 2. 27. NO. 27. O.
…1	12	18	-	10	1	4	W.	den 1. 7. SW. 3. W.
…0	4	26	-	25	-	5	W.	den 10. 12. W.
…0	12	19	1	22	-	7	W.	den 3. W.
…1	12	18	1	16	-	5	W.	den 26. W.
…4	10	16	11	13	-	1	O.	„ „
…8	10	13	16	6	-	-	O.	den 18. W. 18. NW.
…0	6	24	3	10	10	-	SW.	den 12. 14. 16. 17. 20. 21. 24. SW. 13. 24. W.
…12	3	26	7	5	6	-	O.	d. 3. W. 3. NW. 4. SW.
…1	97	247	46	143	52	25	W.	33.

…. Das genannte Hygrometer hängt neben dem äussern Thermometer, die Differenz der Temperaturen ist also mit diesem zu nehmen.

II. *Meteorologische Beobachtungen nach dem Aufrufe der Königl Societät in Edinburgh den 15. Januar 1832 von Stunde zu Stunde auf der Cracauer Sternwarte angestellt.*

15. Januar.	Barometer in Paris. Mass auf 0° R. reducirt.	Aeusseres Thermometer R.	Körner'sches Hygrometer.	Wind.	Beschaffenheit der Atmosphäre.
Mitternacht. Stunde. 0	27″ 4‴,926	— 0°,4	— 3°,8	NO. mittelm.	Trüb-Regen.
1	5,270	1,6	5,0	N. stark	„
2	5,594	1,9	5,8	„ „	„
3	6,107	2,4	6,5	„ „	„
4	6,450	2,8	7,0	„ „	„
5	6,767	3,2	8,0	„ „	„ Regen.
6	7,188	3,3	8,2	„ mittelm.	„
7	7,581	3,9	8,6	„ „	„
8	8,017	4,1	8,8	„ „	„
9	8,684	4,2	9,0	„ stark	„
10	8,994	4,4	9,2	„ mittelm.	„
11	9,212	4,3	9,4	„ „	„
12	9,465	4,2	9,3	„ „	„
13	9,498	4,0	9,0	„ „	„
14	9,658	3,9	9,5	„ schwach	„
15	9,832	3,8	9,7	„ mittelm.	„
16	10,125	4,3	10,4	„ „	„
17	10,272	4,1	10,8	„ „	„
18	10,282	4,0	10,6	„ „	„
19	10,409	4,1	10,3	„ „	„
20	11,175	4,0	9,6	„ schwach	„
21	11,322	4,0	9,8	„ „	„
22	11,322	4,1	9,0	„ „	„
23	11,499	4,1	9,5	„ „	„
24	11,562	— 4,0	— 9,4	„ „	„
Durchschnitt	27″ 8‴,848	—3°,564	—8°,668	N.	Trüb.

NB. Das Hygrometer hängt neben dem äussern Thermometer, die Differenz der Temperaturen ist also mit diesem zu nehmen.

Nota. Da der Gang des Barometers an diesem Tage so merkwürdig war, so hatte ich es für wichtig und nothwendig gehalten, auch die meteorologischen Beobachtungen der zwei vorhergehenden und der zwei folgenden Tage beizufügen:

Tag und Stunde.	Barometerstand auf 0° R. reducirt.	Aeusseres Thermometer R.	Körner'sches Hygrometer.	Beschaffenheit der Atmosphäre.
7	27'' 2''',560	0°,0	— 4°,0	O schwach-Trüb-Nebel
13. 12	2,527	+ 1,3	3,5	„ „ „ — „
3	2,501	+ 1,7	4,0	SO. „ „
9	2,446	— 0,2	4,0	O. „ „
7	1,740	— 0,4	4,0	O. „ — Schnee
14. 12	2,081	+ 1,6	3,4	„ „ „
3	2,264	+ 0,9	3,5	„ „ „
9	4,166	— 0,2	4,0	NO. „ „
7	11,469	3,6	9,0	Ganz ruhig „
16. 12	11,435	2,4	8,8	W. schwach „
3	11,258	2,7	9,0	„ „ „
9	10,949	5,8	11,0	NW. „ Heiter
7	8,859	5,6	10,5	SW. „ — „ Wolken
17. 12	8,091	2,0	9,0	„ stark-Trüb-Hagel
3	7,398	0,7	7,0	„ „ „
9	7,500	— 0,3	— 5,7	W. „ „

Vermischte Notizen.

1. *Ueber Bromsilicium,*

von

Sérullas *).

Die bekannte Existenz einer Zusammensetzung aus Chlor und Silicium hat ohne Zweifel bei allen Chemikern die Vermuthung erweckt, dass wohl eine ähnliche Verbindung aus Brom und Silicium hervorgebracht werden könn-

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* XXXXVIII. S. 87. übersetzt von *Ad. Duflos.* (Vgl. die S. 238. mitgetheilte Notiz.)

te; meines Wissens hat sich aber noch Niemand mit der Darstellung derselben beschäftigt. Gleichwohl dürfte doch eine solche Zusammensetzung Aufmerksamkeit verdienen, als man beobachtete, wie andere Bromverbindungen, obgleich dem des Chlors ähnlich, doch mit eigenthümlichen, sehr merkwürdigen Eigenschaften begabt waren, und ein neues Interesse über die wichtigen Thatsachen, um welche die Wissenschaft durch das Studium des Chlors und Iods bereichert worden war, verbreiteten.

Im Nachfolgenden will ich diese neue Bromverbindung kennen lehren. Ihre Darstellung ist sehr leicht. Man verfährt in derselben Weise, wie Herr *Oersted* bei Bereitung der entsprechenden Chlorverbindung verfahren ist, d. h. man mischt Kieselsäurehydrat, welches bis zu einem gewissen Punct ausgetrocknet worden ist, mit Russ, gestossenem Zucker und so viel Oel, dass daraus ein Teig geformt werden kann, welchen man in einem bedeckten Tiegel glüht. Der Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Bestandtheile dieses Gemenges muss zum mindestem dem halben Gewichte der in Anwendung genommenen Kieselsäure gleich kommen.

Der kohlige Rückstand nach dem Glühen wird in Form von sehr kleinen Bruchstücken in eine Porcellanröhre eingetragen, an deren einem Ende eine kleine Retorte mit Brom, an dem andern aber eine Vorstossröhre anlutirt ist, welche in einem mit Eis umgebenen Ballon ausmündet, in dessen Tubulatur eine lange, haarröhrenförmig ausgezogene, offene Röhre befestigt ist. Sobald die Porcellanröhre weiss glüht, verwandelt man das Brom durch äussere Er-Erwärmung nach und nach in Dampf.

Das Bromsilicium erzeugt und condensirt sich als Flüssigkeit in dem Vorstoss und dem Recipienten. Nach beendigter Operation wird es rectificirt, wie diess ebenfalls mit dem Chlorsilicium geschieht, nachdem es vorher in der Retorte selbst, woraus die Rectification geschehen soll, mit Quecksilber geschüttelt worden ist, um das überschüssige Brom zu entfernen. Durch diese Behandlung mit Quecksilber wird eine Erhöhung der Temperatur hervorgebracht

und ein mehr oder weniger dickes Magma erzeugt, welches kaum etwas Flüssiges zu enthalten scheint, wiewohl es bei der Destillation eine ziemlich beträchtliche Menge davon liefert.

Bei dem Herausgiessen aus dem Recipienten haucht das Bromsilicium, unter Verbreitung dicker Dämpfe, einen sehr deutlichen ätherischen Geruch nach Bromkohlenstoff aus.

Das Bromsilicium ist farblos, und stösst an der Luft dicke, weisse Dämpfe aus, wie schon vorausgesehen werden konnte; mittelst einer Kältemischung erkaltet, wird es bei — 12° bis 15° starr, und ähnelt in dieser Beziehung also dem Brom; mit etwas Wasser geschüttelt, zersetzt es dieses sehr schnell und unter bedeutender Wärmeentwickelung.

Es siedet bei 148° bis 150°. Es besitzt eine grössere Dichtigkeit als die Schwefelsäure, worin es ziemlich schnell zu Boden fällt und sich nur langsam zersetzt; denn erst nach Verlauf mehrerer Tage war es vollständig in Kieselsäure und Brom verwandelt, welches letztere bekanntlich das Resultat der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Bromwasserstoffsäure ist.

Kalium wirkt, unter Beihülfe einer gelinden Erwärmung, sehr heftig auf das Bromsilicium ein; es findet Verpuffung Statt, wodurch die Röhre oft zertrümmert wird.

Dieser Umstand hat mir Veranlassung gegeben, eine Vergleichung zwischen einigen Eigenschaften des Brom- und Chlorsiliciums anzustellen, und ich habe dargethan:

1) Dass der Siedepunct des Chlorsiliciums, welcher noch nicht richtig bestimmt worden war, bei + 50° eintritt, während das Bromsilicium aber erst bei + 150° siedet;

2) Dass das Chlorsilicium zwar in Wasser zu Boden sinkt, aher auf Schwefelsäure schwimmt, wo es sich in Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt, während das Bromsilicium specifisch schwerer ist als Schwefelsäure;

3) Dass das Kalium in dem bis zum Sieden erhitzten Siliciumchlorür keine bemerkliche Veränderung erleidet, während eine geringe Erwärmung hinreicht um eine

heftige Einwirkung dieses Metalls auf das Bromür herbeizuführen. Wahrscheinlich hängt dieser Umstand davon ab, dass das Kalium schon schmilzt, bevor das Bromür zum Sieden kommt, während dagegen im Chlorür, wegen des niedrigen Siedepunctes dieser Verbindung, keine Schmelzung des Kaliums eintritt; in der That, lässt man schmelzendes Kalium in Siliciumbromür fallen, so geht die Verpuffung unmittelbar vor sich.

4) Dass das Siliciumchlorür bis unter — 20° erkaltet werden kann, ohne seine Flüssigkeit zu verlieren, während, wie bereits erwähnt wurde, das Bromür schon zwischen — 12° und — 15° erstarrt.

Aus diesen über das Siliciumbromür eben mitgetheilten einzelnen Umständen, geht, auch abgesehen von den neuen Thatsachen, natürlicher Weise hervor, was noch zur Vervollständigung der Geschichte der Bromüren zu thun übrig bleibt, welche derselben Gattung angehören und uns noch unbekannt sind.

Herr *Darcet* der Sohn, hat die Existenz eines Aluminiumbromürs angekündigt *), dessen Eigenschaften ziemlich nahe mit denen des Aluminiumchlorürs übereinstimmen sollen; indess ist es doch wohl sehr wahrscheinlich, dass sie von diesen abweichen, sey es auch nur in Bezug auf den Siedepunct, welches für das Bromür viel höher seyn muss, nach dem grossen Unterschiede, welches in dieser Beziehung zwischen dem Bromür und dem Chlorür des Siliciums Statt findet, zu urtheilen. — Noch kann ich einiges über das Brommagnesium mittheilen. Es wird, wie das Vorhergehende, mit Anwendung eines innigen Gemenges aus Kohle, kohlensaurer Magnesia u. s. w. dargestellt, aber es ist schwierig, dasselbe vollkommen rein zu erhalten, da es nicht flüchtig ist und erst in der Rothglühhitze zum Schmelzen kommt. Ein Theil des Bromürs wird, in dem Mass als es sich erzeugt, vom Kohlenoxydgas in den Vorstoss und den Ballon, welche davon verdunkelt werden, mit herübergerissen, in Gestalt eines grauen Pulvers,

*) *Dumas traité de chimie appliquée aux arts.* T. II. S. 407.

das ein Gemenge von Brommagnesium, Magnesia und Kohle ist; ein anderer Theil bleibt am Ausgange der Porcellanröhre und in dem daran stossenden Theile des Vorstosses in Gestalt einer geschmolzenen, mehr oder minder weissen krystallinischen Masse, zurück.

Mittelst des von Herrn *Liebig* zur Darstellung des Chlormagnesiums angegebenen sinnreichen Verfahrens, dürfte das Brommagnesium wahrscheinlicher Weise auch bereitet werden können, d. h. durch zweckmässige Erhitzung eines Gemenges aus hydrobromsaurer Magnesia und hydrobromsaurem Ammoniak in einem Platintiegel.

Das Magnesiumbromür zieht die Feuchtigkeit mächtig an, und verursacht im Wasser Wärmeentwickelung mit Geräusch.

---

2. *Vermischte Bemerkungen,*

vom

Fabrikanten *Karl Kressler* in Berlin.

I. *Fabrikation des kohlensauren Ammoniaks.*

Da das kohlensaure Ammoniak nur als Nebenproduct in meiner chemischen Fabrik bereitet wird, so verwende ich auch nur das feste, rohe Ammoniak dazu, welches bei der Verkohlung thierischer Substanzen zum Behufe der Fabrikation des eisenblausauren Kali's, gewonnen wird. Sehr erleichtert wird die Arbeit, wenn man sich ein möglichst trockenes, von anhangendem Thieröl freies, rohes Salz verschafft, und diess gelingt dem aufmerksamen Fabrikanten gewiss, seyen die zu verkohlenden Substanzen auch noch so verschieden. So entspricht es z. B. diesem Zwecke, dass, wenn die Vorlagen der Verkohlungsapparate geleert werden, man das in denselben festsitzende Salz, nach vorheriger Entfernung der Flüssigkeiten, nicht sogleich herausnimmt, sondern 2—3 Tage in denselben lässt, damit das noch anhangende flüssige Ammoniak und das Thieröl ab-

fliessen kann; auch ist es von Nutzen darauf zu sehen, dass in der Vorlage, worin die grösste Anhäufung des festen Ammoniaks Statt findet, man vom Anfang an auf die möglichste Entfernung des Oels sieht, welches durch ein Abflussrohr in die zunächst liegende Vorlage geschehen kann. Hat man sich solchergestalt ein brauchbareres Product verschafft, so entfernt man die etwa noch mechanisch anhangenden Unreinigkeiten durch Abwaschen, und Abbürsten der Feuchtigkeiten mit trocknem Sand, welche Operationen sich ziemlich leicht ausführen lassen, da sich das rohe Salz in grossen Stücken ablöst.

Die vollkommene Ausleerung der Vorlage der Verkohlungsapparate geschieht bei mir alljährlich einmal, und zwar im Spätherbst, und mit eintretender kalter Witterung beginnt die Bereitung des kohlensauren Ammoniaks.

Hierzu bediene ich mich sogenannter eiserner Kanonen mit zwei Oeffnungen Taf. I. Fig. 11. *a*. und wende zur Aufnahme des Sublimats alte gesprungene Glasgefässe an, auf welchen die Risse durch Papierstreifen verklebt sind, und zwar bringe ich in die obere Oeffnung *d* eine Vorlage und in *e* eine Retorte, welche mit dem Bauch nach unten auf einem Strohkranz ruht.

Das rohe Ammoniak wird in einem eisernen Kessel gestossen und mit dem gleichen Volumen Knochenkohle gemengt, welche noch *nicht der atmosphärischen Luft ausgesetzt gewesen*, und durch die Oeffnung *e* in die Kanone gebracht, die Oberfläche geebnet und noch eine Lage Kohle darüber gethan, die Vorlagen angepasst, und mit Lehm verkittet.

Besonders giebt man im Anfang schwaches Feuer, und regiert dasselbe so, dass die Vorlagen so wenig als möglich durch die sich verdichtenden Dämpfe erwärmt werden. Als Feuerungsmaterial benütze ich bei dieser Arbeit Torf, und in drei Tagen ist die Operation beendet, worauf die Kohle behutsam durch die Oeffnung *e* herausgenommen wird, da das Stäuben zu vermeiden ist, indem das obere Glasgefäss so lange als möglich zur Aufnahme der nachfolgenden Sublimationen dienen muss.

Die Vorlage *b* enthält ein trocknes, ganz weisses, festes Sublimat von kohlensaurem Ammoniak, welches jedoch noch mehr oder weniger empyreumatisch ist, und erforderlichenfalls als *Ammon. carbon. pyrooleos.* verkauft wird. Die Vorlage *C* enthält dasselbe, jedoch, je nachdem das rohe Ammoniak feucht war, auch mehr oder weniger Wasser, welches man davon gänzlich ablaufen lässt. Wird das so gewonnene Salz auf dieselbe Weise noch einmal mit frischer (so eben ausgeglühter) Knochenkohle behandelt, so erhält man ein schönes und reines Ammoniak.

Durchaus muss der Fabrikant sorgfältig die Leitung des Feuers beachten, und dasselbe ja nicht zu lange fortsetzen, da er sonst ein feuchtes und übelriechendes Salz erhält. Bei der ersten Reinigung bleibt der Rückstand in der Kanone feucht und empyreumatischer als das aufgetriebene Ammoniak. Die Reinigung durch Holzkohle ist nicht zu empfehlen, indem dieselbe nicht so kräftig wirkt als Knochenkohle, zudem auch bei einiger Unvorsichtigkeit in der Feuerung spritzt, und das Sublimat verunreinigt. Noch bemerke ich, dass die einmal angewandte Kohle, wenn sie wiederum streng ausgeglüht wird, eine bedeutende Reinigungsfähigkeit erlangt, und zu dieser Reinigung unter etwas grösserm Zusatze mit Vortheile benützt werden kann. Die eiserne Kanone ist von der Grösse, dass solche bis zu der Höhe von *f*—*g* ¾ Centner Ammoniak und die dazu nöthige Kohle aufnehmen kann.

II. *Bleichen der Seide.*

Das Bleichen des Seidenbastes, um nachher die verschiedenen Nüançen der helleren Farben zu den sogenannten *demi cuits* um so schöner darzustellen, war vor mehreren Jahren nur wenig bekannt, und wurde zum Theile noch höchst fehlerhaft ausgeführt.

Man bediente sich, wie auch jetzt noch, zu diesem Behufe der verdünnten Salpetersäure von ungefähr 6° Baumé specifischer Dichtigkeit, und erwärmte dieselbe bevor man die Seide hineinbrachte. Der gelbe Bast wird durch dieses

Verfahren ziemlich entfärbt und alsdann der Schwefelung unterworfen.

Bedingungen sind: keine zu hohe Temperatur der Flüssigkeit, wie auch die gehörige Stärke der anzuwendenden Salpetersäure; doch steht die Temperatur des Bades und die specifische Dichtigkeit der Säure im Verhältniss, indem, wenn die Säure stärker oder die Temperatur zu hoch ist, die Faser der Seide zersetzt und gelb gefärbt wird, wo dann nachher eine Bleiche nichts mehr bewirkt.

Oft habe ich die Verwunderung mancher Chemiker wahrgenommen, wenn sie vom Bleichen mit bloser Salpetersäure hörten, deren hoher Preis übrigens die Chlorbleiche vorziehen heisst; aber so viel man hier Versuche anstellte, wollte es nicht gelingen, daher blieb man beim Alten. In Frankreich wendet man zum Bleichen des Bastes ein Gemisch von Salz- und Salpetersäure an, und soll damit schnell und gut bleichen, doch macht man aus der Anwendung dieses Gemisches ein Geheimniss.

Nach mehreren Versuchen gelang mir es aber vollkommen die Seide durch Chlor zu bleichen, und eben so die Schwefelung derselben abzukürzen.

Das Schwefeln der Seide geschieht bei den Färbern gewöhnlich in einem grossen hölzernen Behältniss oder Zimmer, in welchem man die Garne feucht aufhängt. Der Schwefel wird auf einer Pfanne entzündet und sodann das Behältniss verschlossen, worin nun derselbe so lange brennt, als ihm die Luft des Zimmers Sauerstoff mitzutheilen vermag.

Die Seide lässt man gewöhnlich bis zum andern Tag in dem Kasten hängen.

Um nun vermittelst Chlorgas zu bleichen, bediene ich mich der Javellischen Lauge, und bereite mir zu diesem Zweck ein kaltes, saures Bad aus mit Wasser verdünnter Schwefelsäure von 6° Baumé specifischer Dichtigkeit, giesse in dasselbe unter beständigem Rühren so viel verdünnte Bleichlauge (*Eau de Javelle*) als das Bad Chlorgas aufnimmt, und lasse die Seide darin durchgehen. Augenblicklich

nimmt man die Wirkungen des Chlors wahr, und in sehr kurzer Zeit ist die Seide gebleicht.

Hat man sehr grosse Quantitäten Bast zu bleichen, und beobachtet man eine schwächere Wirkung des Bades, so setzt man von Neuem die nöthige Menge von Bleichlauge hinzu, wobei man aber darauf achtet, dass immer ein Ueberschuss von Schwefelsäure im Bade vorhanden, welche man ebenfalls nach und nach ersetzt. Nach Beendigung der Arbeit wird das Bad zugedeckt, und kann beim nächsten Bleichen wiederum mit angewandt werden.

Die Seide wird gleich nach der Chlorbleiche sorgfältig im Flusse gespült und sogleich geschwefelt.

Die Schwefelung geschieht in eben so kurzer Zeit auf folgende Weise: Man bereitet sich ein wie vorher angegebenes schwefelsaures Bad, und giesst in solches, unter stetem Rühren, eine verdünnte Auflösung von schwefeligsaurem Kali, bis die sämmtliche Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist. Die Seide, welche so eben gespült worden, wird nass hineingebracht und schwefelt sich in kurzer Zeit, während man sie durchnimmt.

Der vorher noch ins graugrüne schillernde Bast nimmt nun eine reinere und milchweisse Farbe an.

Man bedient sich auch des mit Salzsäure gemischten Alkohols zum Bleichen des Bastes; allein diese Verfahrungsart ist kostspieliger und die von mir angegebene Methode die wohlfeilste.

In eine der grössten Seidenfärbereien habe ich diese Chlor- und Schwefelbleichen eingeführt, und man bediente sich derselben mit sichtbarem Vortheil.

III. *Bleichen der Badeschwämme.*

Den grössten Theil der gebleichten Badeschwämme liefert uns das Ausland zu ungeheuren Preisen, welche von den Galanteriewaarenhändlern oft noch um das Doppelte gesteigert werden. Es gelang mir auf folgende Weise das Bleichen sehr schön und mit geringen Kosten zu bewerkstelligen.

Man wählt die weissesten, reinsten Stücke aus, und lässt namentlich die, an denen man Eisenflecke bemerkt, zurück, indem solche nach dem Bleichen um so stärker hervortreten.

Die Schwämme werden von allen Steinen befreit, erst in kaltem Wasser eingeweicht, dann in heissem Wasser oftmals gebrüht, und bei der Wiederholung derselben ein wenig kohlensäures Natron zugesetzt; mit dem Brühen wird so lange fortgefahren bis die Flüssigkeit klar abläuft, worauf man die Lauge erst im Flusse, dann in einem schwach mit Schwefelsäure gespeisten Wasser auswäscht.

Nun bereitet man sich folgende zwei Bäder:

1) Man füllt eine hölzerne Wanne, deren Grösse sich nach der Quantität der zu bleichenden Schwämme richtet, zur Hälfte mit kaltem Wasser an, säuert dasselbe durch Schwefelsäure bis Baumé's Wage 4° zeigt, und giesst unter fortwährendem Umrühren nach und nach so viel *Bleichlauge* (*Eau de Javelle*) hinein, als die Flüssigkeit sich entwickelndes Gas aufnehmen kann, wobei man sich aber hütet, die Schwefelsäure zu sättigen. Die Schwämme werden in diesem Bade eine halbe Stunde tüchtig durchgenommen, im Flusse gespült, und ihnen wiederum ein schwaches schwefelsaures Bad gegeben.

2) Eine ähnliche Wanne wird zur Hälfte mit Wasser angefüllt, zu 4° Baumé mit Schwefelsäure gesäuert und unter denselben Bedingungen, wie beim vorigen Bade, schwefeligsaure Kalilauge zugesetzt, die Schwämme werden eine Zeit lang darin durchgenommen und zuletzt im Flusse durchaus rein gespült, ausgedrückt und getrocknet, worauf sie die Eigenschaften der sogenannten gebleichten Pariser Waschschwämme erlangt haben werden.

---

3. *Neue Analyse des Coffein's,*

von

Liebig und *Pfaff.*

Von den *Annalen der Pharmacie*, auf welche am Schlusse des zweiten Heftes des gegenwärtigen Jahrganges dieser Zeitschrift, als auf ein sehr erfreuliches und vielversprechendes Unternehmen, aufmerksam gemacht wurde, ist unlängst das erste Heft erschienen. Ausser mehreren gehaltreichen Originalarbeiten der Herren Herausgeber und

einiger verdienstvoller Mitarbeiter, enthält dieses Heft auch eine, von *Pfaff* und *Liebig* gemeinschaftlich unternommene, wiederholte Analyse des Coffeins, deren Resultate von den früherhin in diesem Jahrbuche (1831. B. I. S. 487.) mitgetheilten abweichend ausgefallen sind.

Es ergab sich nämlich aus den Resultaten der zweimal unternommenen Zerlegung für die untersuchte Substanz folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff . .	49,77	49,96
Wasserstoff . .	5,38	5,32
Stickstoff . . .	28,78	29,28
Sauerstoff . . .	16,17	15,44
	100,00	100,00.

Hiernach kann man die stöchiometrische Zusammensetzung folgendergestalt auffassen:

4	Atome	Kohlenstoff .	3,05750	49,79
5	—	Wasserstoff .	0,31199	5,08
2	—	Stickstoff .	1,77036	28,83
1	—	Sauerstoff .	1,00000	16,30
			6,13985	100,00 *).

Die theoretische Zusammensetzung kann, wie die Herren Verfasser hervorheben, mithin als einer Verbindung von einer Cyansäure, die halb so viel Sauerstoff enthält als die gewöhnliche, mit Aether, analog dem Cyansäure-Aether, entsprechend betrachtet werden. In der That würde ein Aether, von jener problematischen cyanigen Säure gebildet, bestehen aus $Cy^2 \frac{1}{2} O + (C^2 H^4 + \frac{1}{2} O H^2) = C^4 H^5 N^2 O$. Der Sauerstoff des Coffeins verhält sich zum Sauerstoffe des Krystallwassers $= 2 : 1$; es giebt mithin beim Erhitzen $\frac{1}{2}$ Atom Krystallwasser ab.

*) Herr Prof. *Wöhler*, welcher auf Veranlassung der Herren Verfasser diese Analyse ebenfalls unternahm, erhielt:

49,93	Kohlenstoff
5,43	Wasserstoff
28,97	Stickstoff
15,67	Sauerstoff.

Anhang.

I. Bücherkunde.

Von Dechen's Bearbeitung der Geognosie von de la Beche.

Unter den neueren ausländischen Lehrbüchern der Geognosie zeichnet sich besonders aus: *a geological Manual*, by *Henry. T. de la Beche*, *London* 1831. Eine recht gedrängte Uebersichtlichkeit und in mancher Beziehung auch eine bedeutende Vollständigkeit, welche bis zu den neuesten Entdeckungen ausgeführt ist, charakterisiren dieses sehr nützliche Werk. Es ist daher in der That recht erfreulich, dass ein deutscher namhafter Geognost, nämlich mein Freund, Herr Ober-Bergrath *v. Dechen* in Berlin, sich entschlossen hat, dasselbe zu bearbeiten, d. h. nicht blos zu übersetzen, sondern ihm diejenige weitere Ausführung angedeihen zu lassen, welche es noch nöthig haben möchte, um ein recht brauchbares deutsches Handbuch der Geognosie zu werden. Schon zur nächsten Ostermesse wird es unter folgendem Titel erscheinen: *H. T. de la Beche's Handbuch der Geognosie*, nach dem Englischen bearbeitet von *H. v. Dechen* (Berlin bei *Dunker* und *Humblot*).

De la Beche berücksichtiget namentlich die geschichteten, Versteinerungen führenden Gebirgsbildungen mit einer angemessenen Ausführlichkeit und Genauigkeit, die wenig zu wünschen übrig lässt; dagegen werden die versteinerungsleeren und die massigen, krystallinischen, älteren Bildungen zu flüchtig abgehandelt, und nicht mit der Sorgfalt behandelt, welche die gehörige Benützung der Forschungen auf dem Continent erheischt. Diess ist eine der Lücken, welche Herr *von Dechen* in seiner Bearbeitung gewiss sehr tüchtig ergänzen wird. Auch die dem Werk einverleibten Petrefakten-Verzeichnisse der verschiedenen Bildungsepochen werden noch vielfache Berichtigungen und Ergänzungen erhalten, wozu dem Herrn Bearbeiter die Beihülfe ausgezeichneter Petrefaktologen zugesichert ist. Die Anordnung und Eintheilung des Originals wird im Allgemeinen beibehalten werden. Eine bestimmte genetische Theorie der Gebirgsbildungen bleibt daher eben so, wie im Original, auch bei der Bearbeitung ausgeschlossen. Die Aufstellung einer Uebersicht von reinen Thatsachen, so weit sie als sicher bekannt anzunehmen sind, ist

Hauptzweck; die Kenntniss der einzelnen Bildungen und ihrer Aufeinanderfolge ist dabei das Wesentlichste. Mit einer vollständigen Einleitung in die Lagerungsgeognosie, welche ganz gegen den Zweck eines solchen Werkes im Originale fehlt, und deren Kunstausdrücke dort in einen Anhang verwiesen sind, wird Herr *von Dechen* die Bearbeitung angemessen ausstatten, auch namentlich dem interessanten Abschnitt über die besonderen Lagerstätten eine grössere Ausführung geben.

Möchten Sie durch den Abdruck dieser wenigen andeutenden Zeilen in Ihrer Zeitschrift die Freunde der Geognosie auf die zu erwartende Erscheinung aufmerksam machen wollen. Von einem so fleissigen, selbst beobachtenden Gelehrten unseres Faches, wie wir Herrn *von Dechen* durch seine vielfachen schriftstellerischen Leistungen schon genügend kennen, kann man auch bei dieser Bearbeitung sicher auf manche Erweiterung des wissenschaftlichen Gebietes rechnen. *Nöggerath.*

II. Gelehrte Gesellschaften.

Programme du prix de Mathématiques proposé par l'Academie impériale des Sciences de St. Pétersbourg dans sa séance publique du 29 *Décembre* 1831.

L'élévation et l'abaissement successifs des eaux de l'océan a occupé les savants dans tous les âges de la philosophie; cependant l'explication des phénomènes des marées est due aux modernes. *Kepler* le premier avait soupçonné que leur cause devait résider dans le pouvoir attractif de la lune. *Newton*, rattachant le mouvement de l'océan à sa grande loi de la pesanteur universelle, en a commencé une théorie mathématique. Les successeurs de ce grand géomètre, jusqu'à *Laplace*, n'ont que peu ajouté à sa théorie. Mais elle a reçu de ce dernier un grand perfectionnement.

Cependant, depuis que *Laplace* a publié ses recherches sur les marées, l'analyse et surtout la physique mathématique ont fait des progrès, qui demandent une théorie plus conforme aux idées actuelles sur la constitution des liquides, et qui permettra peut-être de mieux accorder le calcul et l'observation, particulièrement en ce qui regarde le retard de la plus haute marée sur l'instant de la syzygie.

L'Académie propose aux savants de tous les pays la question suivante:

Déterminer le mouvement de l'océan, en considérant toutes les forces dont l'influence peut être sensible, et comparer à l'observation les hauteurs des marées et les instants de leurs arrivées déduits de la théorie.

La chaleur du soleil et l'inégale température du fond de l'océan ont, sans doute, une influence sensible sur les marées; il serait très important d'y avoir égard, mais alors la grande difficulté du problème pourrait forcer les auteurs de renoncer à l'espérance de la vaincre. C'est pourquoi l'Académie n'exige pas que l'on considére l'influence de la chaleur sur le mouvement de l'océan, mais elle exige que les équations différentielles de ce mouvement soient formées en supposant les liquides composés de molécules disjointes; la démonstration de ces équations est une partie essentielle de la question. Quant à leur intégration, l'Académie verrait avec plaisir que les auteurs tiennent compte des termes divisés par la quatrième puissance de la distance de la lune; cependant la considération de ces termes n'est pas absolument exigée. L'Académie verrait avec plus de plaisir encore des méthodes d'intégration supérieures à celles qui sont connues, méthodes par lesquelles on éviterait le développement ordinaire en série de fonctions qui dependent des forces attractives.

Le terme du concours est fixé au 1r août 1833 et le prix est de *deux cents ducats* avec la médaille du jubilé en or de la valeur de 50 ducats.

Les mémoires pourront être écrits en russe, en français, en allemand ou en latin. Chaque auteur aura soin d'accompagner son travail d'un billet cacheté contenant son nom, son état et le lieu qu'il habite, et sur lequel il inscrira la même devise qu'il aura mise en tête de son mémoire.

Les paquets seront adressés au Secrétaire perpétuel de l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg, qui, si on le réclame, délivrera à la personne que l'auteur anonyme lui indiquera, un reçu contenant le numéro et la devise dont la pièce sera pourvue.

La décision de l'Académie sera proclamée dans sa séance publique la fin de l'année 1833. Le mémoire couronné est la propriété de l'Académie; les autres pièces de concours pourront être retirées de chez le secrétaire perpétuel par les personnes qui en seront chargées de la part des auteurs.

Zur Hydrologie und Geologie.

Die Bedeutung der Mineralquellen und der Gasexhalationen bei der Bildung und Veränderung der Erdoberfläche, dargestellt nach geognostischen Beobachtungen und chemischen Untersuchungen,

vom

Professor *Gustav Bischof* in Bonn *).

I. *Abschnitt.*

Bildung von Schwefelkies in Mineralquellen und Vorkommen und Bildung des Schwefelkieses überhaupt.

In einem vor zwei Jahren in dieser Zeitschrift mitgetheilten Aufsatze **) führte ich an, dass sich in dem mit

*) Unter diesem allgemeinen Titel werde ich nach der Reihe mehrere Aufsätze in dieser Zeitschrift folgen lassen, welche die Resultate meiner, seit 7 Jahren über Sedimente aus Mineralquellen gemachten Beobachtungen und Untersuchungen, verglichen mit denen anderer Naturforscher, enthalten. Dem gegenwärtigen ersten Abschnitte, welcher der Bildung des Schwefelkieses in und bei Mineralquellen gewidmet ist, folgen alsbald in den nächsten Abschnitten die Bildungen des Schwefels, der Eisenerzgänge und Lager, des Kalksinters, der kieseligen Mineralien u. s. w. *B.*

**) *Ueber die Mittel, die Fällung des Eisens aus den Mineralwassern zu verhüten* (B. LVII. S. 36 u. ff.) — Nachträglich zu den dort mitgetheilten Erfahrungen über Zersetzung schwefelsaurer Salze durch organische Substanzen führe ich noch eine frühere Beobachtung von *van Mons* (in *Gren's* n. Journ. B. III. S. 229.) an: „Eine stark gefärbte Lauge des schwefelsauren Kali," sagt er, „die sehr lange Zeit auf Kohlenstaub gestanden, und damit bei Seite gesetzt worden war, war in Schwe-

Zucker versetzten Mineralwasser nach ungefähr 13 Monaten schwarze Flocken abgeschieden hatten, welche nichts anderes seyn möchten, als Schwefeleisen, durch Fällung des kohlensauren Eisenoxyduls von dem gebildeten Schwefelwasserstoff entstanden. Damals hatte ich indess versäumt, diese Flocken näher zu prüfen, versprach aber dieses später zu thun. Vor einiger Zeit habe ich diese Prüfung vorgenommen, und meine frühere Vermuthung vollkommen bestätigt gefunden. Zugleich reihten sich andere verwandte Gegenstände an, und so entstand der gegenwärtige Aufsatz.

Ich öffnete eine grosse Anzahl von den seit fast 3½ Jahren mit *Brohler* Mineralwasser gefüllten und mit Zucker versetzten Krügen. Aus allen ohne Ausnahme entwickelte sich ein mehr oder weniger starker Geruch nach Schwefelwasserstoff, und in allen hatte sich ein schwarzes Pulver, in manchen auch schwarze Flocken, abgesetzt. In einem zerschlagenen Kruge war die innere Fläche ganz mit diesem schwarzen Pulver überkleidet. Auf dasselbe gegossene Salzsäure entwickelte Schwefelwasserstoffgas, das ein darüber gehaltenes, mit Bleizuckerlösung getränktes Papier sogleich braun färbte, und die Salzsäure färbte sich durch aufgelöstes Eisen gelb. Es enthielt also dieses Pulver *Schwefeleisen* *).

Eine grössere Menge dieses Schwefeleisens sammelte ich aus 30 und einigen Krügen, und unterwarf es einer chemischen Analyse. Es hatte, auf dem Filtrum getrocknet,

---

felalkali verwandelt." Auch *Westrumb* bemerkte, dass gypshaltige Mineralwasser in Berührung mit Kohlenstoff haltigen Körpern deutliche Spuren von Schwefelwasserstoff geben. *B.*

*) Was hier in den Krügen vorging, scheint in dem Mineralwasser zu *Neumarkt* in der *Oberpfalz*, nach *Vogel's* Zeugniss (*Kastner's* Archiv B. 15. S. 312.) in der Quelle selbst zu erfolgen, indem dieses Wasser, obgleich klar zu Tage kommend, bald grau wird, und nach einiger Zeit ein schwarzes Pulver absetzt, welches grösstentheils aus Schwefeleisen besteht. *B.*

auf der Oberfläche eine schwarz gelbliche Farbe, und im Ansehen und in der That eine Aehnlichkeit mit Schwefelkiespulver. 5,9 Gran desselben wurden in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt. Zuerst entwickelte sich etwas Feuchtigkeit, und ein weisslicher Dampf, der einen unangenehmen, Anfangs mehr dem Schwefelkohlenstoff als dem Schwefelwasserstoff ähnlichen, nachher aber eine verbrannte organische Substanz anzeigenden Geruch hatte, und aus dem sich bald etwas Schwefel und ein schwarzer russartiger Anflug absetzte. Die entwickelte Feuchtigkeit betrug 1,16 Gran, der sublimirte Schwefel 0,04 Gr. und das ausgeglühte Schwefeleisen 4,70 Gran. Letzteres wurde anhaltend mit Königswasser in der Siedehitze behandelt; allein es löste sich nicht ganz auf, sondern es blieb ein schwarzes Pulver zurück, welches gelinde getrocknet 2,73 Gr. wog. Beim stärkern Ausglühen unter Zutritt der Luft verglimmte es, verlor 0,35 Gr. an Gewicht und es blieb ein weisses Pulver von 2,38 Gr. übrig. Das eingeäscherte Filtrum zeigte eine Gewichtszunahme von 0,175 Gran. Aus der sauren Auflösung fällte ich das Eisen durch Aetzammoniak. Das Eisenoxyd betrug 1,295 Gr., worin 0,898 Gr. metallisches Eisen enthalten sind. Aus der von dem Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällte ich die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Der schwefelsaure Baryt wog 9,175 Gr., worin 1,265 Gr. Schwefel enthalten sind.

Es ist demnach gefunden worden:

Eisen	0,898	Gr.
Schwefel	1,265	„
Weisses Pulver (Kieselerde) . .	2,38	„
Gewichtszunahme der Filtrumasche	0,175	„
	4,718	

welches bis auf 0,018 Gr. mit dem angewandten ausgeglühten Pulver übereinstimmt.

Vernachlässigt man die geringe Menge Schwefel von 0,04 Gr., welche sich beim Erhitzen sublimirt hatte, da ihr Gewicht doch nicht genau bestimmt werden konnte, und

reducirt man die auf nassem Wege gefundenen Quantitäten Eisen und Schwefel auf 100 Theile, so finden sich:

Eisen . .	41,516
Schwefel	58,484
	100,000

Hier ergiebt sich auffallender Weise sogar noch ein grösserer Schwefelgehalt, wie im Schwefelkiese, nach *Berzelius's* Analyse 4,564 mehr, und nun ist nicht einmal die obige Menge Schwefel von 0,04 Gr. hinzugerechnet worden. Man möchte daher wohl versucht werden anzunehmen, dass das untersuchte Pulver ein Gemeng aus Schwefelkies und Schwefel gewesen sey. Damit lässt sich nun nicht zusammenreimen, dass Salzsäure daraus Schwefelwasserstoff entwickelte. Wahrscheinlicher ist daher die Annahme, dass es ein Gemeng aus drittem Schwefeleisen und Schwefel gewesen ist. Diesem sey indess wie ihm wolle, genug, es war so viel Schwefel vorhanden, dass sich Schwefelkies hätte bilden können, und höchst wahrscheinlich hätte er sich auch gebildet, wenn dem Pulver noch längere Zeit gegönnt worden wäre, oder wenn vielleicht irgend eine feste organische Substanz gleichsam als Kern hätte dienen können; denn aus dem Nachfolgenden wird sich ergeben, dass wirklicher Schwefelkies, welcher sich in einer andern Mineralquelle gebildet hatte, Pflanzenreste umhüllte.

Da jene Bildung der Bestandtheile des Schwefelkieses nur auf Kosten der Schwefelsäure und des Eisenoxyduls oder Eisenoxydes durch Einwirkung des Zuckers erfolgt seyn konnte, so war zu erwarten, dass die Schwefelsäure des Mineralwassers, wenn auch nicht ganz verdrängt, doch vermindert worden seyn würde. Diess bestätigte sich denn auch; denn als das von jenem schwarzen Pulver abfiltrirte Mineralwasser mit Essigsäure gesättigt und essigsaurer Baryt zugesetzt wurde, zeigte sich auch nicht die mindeste Trübung; während in meinem Tagebuche d. d. 29. Dec. 1826, wo ich die erste qualitative Untersuchung dieses Mineralwassers vorgenommen hatte, aufgezeichnet ist: *durch salzsauren Baryt wurde das Mineralwasser leicht getrübt*,

und diese Trübung verschwand nicht durch Salpetersäure. Bei der später vorgenommenen Analyse fanden sich 1,098 Gr. schwefelsaures Natron in 10000 Gr. Wasser.

Mit jener Prüfung wollte ich mich nicht begnügen. Es wurde daher eine grössere Menge von dem mit Zucker versetzten Mineralwasser abfiltrirt und davon 19727 Gr. zur Trockne abgeraucht. Der Rückstand betrug 34,95 Gran. Mit einer geringen Menge Wasser ausgelaugt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, und essigsaurer Baryt zugesetzt, zeigte sich auch nicht die mindeste Trübung. Eine andere Portion der Flüssigkeit, mit Chlorbaryum versetzt, zeigte eine kaum merkliche Trübung. Da nun nach obiger Analyse in dem Rückstande von 19727 Gr. Mineralwasser 2,166 Gr. schwefelsaures Natron hätten enthalten seyn sollen, welches einen bedeutenden Niederschlag durch Barytsalze hätte hervorbringen müssen: so folgt hieraus, dass wirklich das schwefelsaure Natron bis auf eine äusserst unbedeutende Menge zersetzt worden ist. Begreiflicher Weise musste sich also alles schwefelsaure Natron in kohlensaures Natron umgewandelt, und mithin das schon ursprünglich in dem Mineralwasser enthalten gewesene kohlensaure Natron vermehrt haben. Die Menge desselben wirklich zu bestimmen, und mit der im frischen Wasser gefundenen Quantität zu vergleichen, hielt ich aber für ganz überflüssig. Ich bemerke nur so viel, dass allerdings das Curcumapapier sehr stark gebräunt wurde vor der Neutralisation durch Essigsäure, und wenn mich mein Gedächtniss nicht trügt, stärker als in dem frischen Mineralwasser.

Mittlerweile berichtete *Longchamp* *) ein Beispiel von einer ganz neuen Schwefelkiesbildung in einem engen Kanale der Thermalquellen von *Chaudesaigues* am *Cantal*, wozu mein Freund, Prof. *Nöggerath*, aus früherer Beobachtung ein recht interessantes Gegenstück in den *Achener* Schwefelwassern gab **). Vor einem halben Jahre beob-

*) *Ann. de chim. et de phys.* T. XXXII. p. 294.

**) Diese Zeitschrift B. XLIX. S. 260.

achtete ich eine ähnliche Erscheinung bei einer von mir veranstalteten Fassung einer Mineralquelle. Dieselbe war bis dahin in einem holen Baumstamme gefasst, welchen man herausnahm und das lose Erdreich hinweggräumte, bis man auf festern Grund kam. Auf diesem losen Erdreiche lagen metallisch glänzende, schwarzgelbe, zum geringern Theile krystallinische, meistens aber unkrystallisirte Körper, welche letztere im Innern irgend einen Pflanzenstengel enthielten, der mit der metallisch glänzenden Masse überkleidet war, und die erste Veranlassung zur Bildung derselben gegeben zu haben schien. Schon nach dem äusseren Ansehen waren diese Körper nichts anderes als Schwefelkiese, welches denn auch die chemische Untersuchung bestätigte. Sie ritzten ganz deutlich Glas. In einer Glasröhre erhitzt, entwickelte sich etwas Wasser, ein schwarzer Anflug, ohne Zweifel von dem vegetabilischen Kerne herrührend, und Schwefel. Der Rückstand löste sich unter Schwefelwasserstoffgasentwickelung in Salzsäure und gab eine Eisenauflösung. Das Mineralwasser, in welchen sich diese Schwefelkiese gebildet hatten, ist ein an Kohlensäure sehr reicher Eisensäuerling. Nach meinen vor 5 Jahren angestellten qualitativen Prüfung zeigte Chlorbaryum eine viel schwächere Reaction, als in dem *Brohler* Mineralwasser, woraus sich das oben beschriebene Schwefeleisen abgesetzt hatte. Der Schwefelsäuregehalt war also geringer, wie in diesem; Curcumapapier wurde aber ebenfalls merklich gebräunt.

9,08 Gr. von diesem Schwefelkiese zu Pulver zerrieben, und daraus so sorgfältig wie möglich die Pflanzenfasern abgesondert, wurden in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre nach und nach bis zum Erweichen des Glases erhitzt. Es entwickelte sich etwas Feuchtigkeit und ein weisslicher Dampf, der ebenfalls einen unangenehmen, mehr dem Schwefelkohlenstoff, als dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch hatte *), und aus

---

*) *Berzelius* (in *Gilbert's Ann.* B. XXXVII. S. 299.) erhielt bei der Destillation des Schwefelkieses gleichfalls einen ölähnlichen Tropfen in der Vorlage, dem er zwar keine weitere Aufmerksamkeit widmete, ihn aber für Schwefelkohlenstoff zu

welchem sich eine grössere Menge Schwefel, wie vorhin, und ein schwarzer, russartiger Anflug absetzte. Der letztere zeigte, dass doch noch nicht alle Pflanzenfasern gänzlich abgesondert worden waren. Der Gewichtsverlust während des Glühens betrug 0,42 Gran. Das rückständige Schwefeleisen wog 7,57 Gr.; und der sublimirte Schwefel, der durch Abbrennen bestimmt wurde, betrug 0,76 Gran. Es wurde also gefunden:

Ausgeglühtes Schwefeleisen	7,57	Gr.
Gewichtsverlust, grösstentheils Wasser . .	0,42	„
Sublimirter Schwefel	0,76	„
Sublimirter Russ	0,33	„
	9,08	

Die rückständigen 7,57 Gr. wurden mit Salzsäure übergossen; es entwickelte sich zwar etwas Schwefelwasserstoff, aber selbst im Sieden erfolgte nur ein träger Angriff. Ich setzte daher etwas rauchende Salpetersäure zu, wodurch unter Abscheidung schwarzer Stäubchen eine vollständige Auflösung erfolgte. Diese Stäubchen sammelte ich auf dem Filtrum und das Eisen fällte ich durch Aetzammoniak. Das Gewicht des geglühten Eisenoxyds war 5,565 Gran, worin 3,858 Gr. metallisches Eisen enthalten sind. Es kommt mithin auf den Schwefel, wenn wir jene schwarzen Stäubchen unberücksichtigt lassen, 3,712 Gran. Dazu der sublimirte Schwefel giebt im Ganzen 4,472 Gr. Schwefel. Die Zusammensetzung des untersuchten Schwefelkieses ist demnach:

Eisen .	46,315
Schwefel	53,685
	100,000

welches bis auf 0,23 Gr. mit *Berzelius's* Analyse übereinstimmt. Da indess das Gewicht der zweiten Menge Schwefel nicht unmittelbar bestimmt wurde, und die Fällung der

halten geneigt war. Sollte vielleicht der von ihm analysirte Schwefelkies eine ähnliche Entstehung, wie der meinige gehabt, und mithin organische Ueberreste enthalten haben, von denen die Bildung von Schwefelkohlenstoff abzuleiten wäre?

Schwefelsäure aus der von dem Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit keine genauen Resultate geben konnte, weil ein Theil des Schwefels bei Behandlung mit Salzsäure entwichen war: so oxydirte ich noch eine willkürliche Menge Schwefelkies durch Königswasser, und fällte hierauf das Eisenoxyd durch Aetzammoniak und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Es ergab sich hieraus folgendes Mischungsverhältniss des Schwefelkieses:

Eisen	44,777
Schwefel	55,223
	100,000.

Nach der Fällung des Eisens blieb die Flüssigkeit doch noch reingelb gefärbt, welche Färbung wahrscheinlich von zerstörten organischen Substanzen herrührte.

Das im Königswasser unauflösliche schwarze *Pulver* wurde im Platintiegel ausgeglüht, wobei sich eine kleine Flamme zeigte, die momentan bläulich, dann röthlich gelb gefärbt war. Es scheint daher noch ein Hauch von Schwefel vorhanden gewesen zu seyn, der beim Verbrennen die beigemengte organische Materie entzündete. Die Flamme verschwand sehr bald, und es blieb ein graulich weisses Pulver zurück.

Das letzte Resultat, welches ich für genauer als das erste halten muss, giebt den Schwefelgehalt des analysirten Schwefelkieses um 1,3 höher an, als *Berzelius's* Analyse. Da selbst das mit Königswasser behandelte Pulver noch einen geringen Schwefelgehalt zeigte, so scheint auffallender Weise dieser Schwefelkies eben so wie jenes in den Krügen abgesetzte schwarze Pulver überschüssigen, wahrscheinlich nur mechanisch beigemengten Schwefel zu enthalten. Genug für unsern Zweck, dass die Analyse mit völliger Gewissheit darthut, dass das in jener Mineralquelle erzeugte Schwefeleisen Schwefelkies ohne Beimischung einer niederen Schwefelungsstufe war, und um diess auszumitteln, habe ich meine Untersuchung mit mehr Genauigkeit angestellt, als sonst nöthig gewesen wäre.

Da nun meine weiter oben mitgetheilten Untersuchungen die wirkliche Bildung des Schwefeleisens oder der Ele-

mente des Schwefelkieses aus den Bestandtheilen eines Mineralwassers bei Gegenwart organischer Substanzen darthun, so kann man keinen Augenblick zweifeln, dass nicht dieser Schwefelkies auf ähnliche Weise entstanden sey.

Longchamp *) wirft die Frage auf: ob dieser Schwefelkies sich wirklich im Mineralwasser bilden möge, oder ob derselbe etwa nur mechanisch aus den Gebirgsarten der Quelle, welche nachweisbar Schwefelkies enthalten, fortgeführt und in den Kanal abgesetzt werde? Nach den von ihm untersuchten Quarzstücken der Umgebung, welche Schwefelkies in ihren Klüften und Spalten enthalten, scheint ihm die letztere Annahme gar nicht wahrscheinlich zu seyn, sondern vielmehr, dass auch dieser Schwefelkies auf dieselbe Art aus der Quelle sich gebildet und abgesetzt habe, wie derjenige, welcher sich im Kanal ablagert. Wie der Schwefelkies aber in dem Wasser sich bilde, hält er für schwierig zu erklären, da *Berthier* in demselben blos freie Kohlensäure, Kieselerde, eine Spur Eisenoxyd, kohlensaure Kalk- und Talkerde, kohlensaures und schwefelsaures Natron und Kochsalz gefunden habe.

Nach meinen mitgetheilten Erfahrungen dürfte das Schwierige dieser Erklärung verschwinden; denn die angegebenen Bestandtheile der Thermen von *Chaudesaigues* sind genau dieselben, wie die des *Brohler* Mineralwassers, worin sich durch Einwirkung des Zuckers die Elemente des Schwefelkieses, wie die der oben genannten Mineralquelle, worin sich durch Einwirkung anderer organischer Substanzen Schwefelkies gebildet hatte. Die von *Longchamp* gewünschte Wiederholung der Analyse der Thermen von *Chaudesaigues* ist also in dieser Beziehung nicht nöthig, da sich aus den angeführten Bestandtheilen die Bildung des Schwefelkieses recht gut erklären lässt.

Berthier hatte schon 1812 und später 1820 den Absatz aus diesen Thermen untersucht **), welcher in der Röhren-

*) a. a. O. S. 297.

**) *Journal des Mines*, T. XXVII. p. 141. und *Ann. des Mines* T. V. p. 499.

leitung angetroffen wird. Er fand ihn bestehend grösstentheils aus kohlensaurem Kalke mit geringer Beimengung von kohlensaurer Magnesia, Kieselerde und Eisenoxyd. Dieser, in grosser Entfernung von der Quelle gesammelte, Absatz ist also von der gewöhnlichen Zusammensetzung solcher Sedimente, und die Bildung desselben ist unabhängig von der des Schwefelkieses, die nach *Longchamp* früher erfolgt. Eben so fand sich's bei der oben genannten Mineralquelle; in ihr selbst, auf dem Boden, also mit Ausschluss der Luft, bildete sich Schwefelkies; in dem Abflusskanal, also in Berührung mit dem, das Eisenoxydul oxydirenden, Sauerstoffe, setzt sich ein ähnliches Sediment ab, das wie alle Sedimente der dortigen Gegend von neuerer Entstehung hauptsächlich aus Eisenocher mit geringer Beimengung von kohlensaurem Kalke u. s. w. besteht. Da der Absatz aus *Chaudesaigues* nur im Innern aus Schwefelkies besteht, aussen aber mit einer Eisenoxydschicht überzogen ist, so hält es *Longchamp* für gewiss, dass das letztere von einer Zersetzung des erstern herrührt. Diess anzunehmen scheint mir nicht nöthig. Ist nämlich die Bildung des Schwefelkieses vollendet, so wird sich leicht auf denselben Eisenoxyd absetzen, wie es sich auf andere in den Ablaufkanälen befindliche Substanzen absetzt.

Longchamp beschliesst seinen Aufsatz mit der Bemerkung, dass die Bildung des Schwefelkieses aus Mineralwassern die Möglichkeit darthun, wie auch Gänge, gegen die *Werner*'sche Ansicht, von unten ihre Ausfüllung erhalten haben konnten. *Nöggerath* *) stimmt diesem zwar sehr bei, glaubt aber, dass sich für eine solche Annahme aus der Natur der Gänge selbst noch viel kräftigere Beweise aufstellen lassen, als der von jener Schwefelkiesbildung hergenommene seyn möchte. Ich kann nicht bergen, dass mancherlei Beobachtungen, die ich seit 5 Jahren bei meinen häufigen Excursionen in die Umgebungen des *Laacher* See's gemacht habe, mich ebenfalls zu der Ansicht führten, dass wahrscheinlich manche, vielleicht minder mächtige, Gänge ihre Entstehung Mineralwassern verdanken.

*) a. a. O. S. 263.

Es ist Thatsache, dass die meisten Mineralwasser einen sehr weiten Lauf durch Spalten und Klüfte der Gebirge nehmen, in denen sich ihnen mancherlei Substanzen darbieten, welche sie ganz oder zersetzt aufnehmen, in ferne Gegenden führen, und dort unzersetzt oder in neuen Verbindungen wieder absetzen. So ist es unter anderen, wenn wir die oben dargelegten Erfahrungen combiniren, sehr leicht zu begreifen, dass eine Gebirgsspalte sich nach und nach mit Schwefelkies ausfüllen kann, wenn in derselben zwei Mineralwasser zusammenkommen, wovon das Eine kohlensaures Eisen, das Andere ein schwefelsaures Salz und eine organische Substanz enthält. Durch den allmäligen Absatz von Schwefelkies verstopft sich das Mineralwasser nach und nach selbst den Weg, wird gezwungen, andere Kanäle aufzusuchen, und nun bildet die ehemalige Wasserleitung einen Erzgang. Die weitere Ausführung dieses Gegenstandes behalte ich den folgenden Abschnitten vor.

Nach dieser Abschweifung kehre ich nochmals zur Schwefelkiesbildung zurück. Zunächst wollen wir die näheren Umstände der von dem verstorbenen *Meinecke* zu Dölau bei Halle beobachteten neueren Schwefelkies-Bildung betrachten *). Derselbe fand unter anderen einen Schwefelkies in einer Tafel von 3″ Länge, 1″ Breite und etwa 1‴ Dicke in einer sumpfigen, mit vielen Gräben durchschnittenen Gegend bei Dölau, in der sogenannten Bröddel. Er bemerkt hierbei, dass diese besondere Benennung ohne Zweifel von *Brodeln* (warm sprudeln) herrühre; denn der Boden sey wirklich etwas warm, und durchaus imprägnirt mit *Schwefelwassern.* Es findet sich ½ bis 1 Fuss unter dem Rasen eine Schicht gelblichbrauner halbverweseter Wurzelfasern von Wasserpflanzen, die einen Schwefelwasserstoffgeruch ausstossen, und zwischen welchen kurze Stücke des gemeinen Schilfrohrs völlig unversehrt liegen. An diesen Rohrstücken angelegt finden sich die Schwefelkiestafeln, und zwar blos an einer Seite derselben, nämlich der untern,

*) Diese Zeitschrift B. XXVIII. S. 56.

der Wurzelschicht zugekehrten Seite. Diese scheinen also, bemerkt *Meinecke*, das eigentliche Fällungs- oder Reductionsmittel zu seyn.

Diese Verhältnisse zeigen Schwefelkies-Bildungen, unter ganz ähnlichen Umständen, wie sie oben dargelegt worden sind. Wir dürfen daher wohl keinen Augenblick zweifeln, dass der Process der Schwefelkies-Bildung zu Dölau auf gleiche Weise von Statten ging, wie in den oben angeführten Mineralwassern. *Meinecke* sagt selbst sehr richtig: „So wie Metallstäbe in Metallauflösungen, so schlagen hier Rohrstängel in einem mit Vitriolwasser getränkten Moore regulinische Blättchen nieder. Das Eisenvitriolwasser, womit dieser Moor angefeuchtet ist, und das sich in den dazwischen gezogenen Gräben sammelt, kann nicht füglich, meint er, aus den zersetzten Wasserpflanzen *allein* entstanden seyn. Da aber in einiger Entfernung und etwas höher, als dieser Sumpf das mit Schwefelkiesen reichlich ausgestattete Dölauer Steinkohlenwerk, das seit etwa 12 Jahren unter Wasser steht und verlassen worden, liegt: so ist *Meinecke* geneigt, von den von demselben abfliessenden Grubenwassern, welche alle Brunnen des Dorfes Dölau salzig machen, und welche ohne Zweifel auch in dem Sumpfe Bröddel durchsintern, den Ursprung der Vitriolwasser herzuleiten. Das Dölauer Steinkohlenwerk steht erst seit etwa 12 Jahren unter Wasser; die Bildung dieses Schwefelkieses dürfte also nach *Meinecke* höchstens eben so alt seyn.

Eine solche Translocation, wie sie hier *Meinecke* vermuthet, dürfte vielleicht in der Natur häufig erfolgen, dass nämlich Schwefelkies an einem Orte verwittert, Wasser den gebildeten Eisenvitriol aufnimmt, an einen andern Ort hinführt, und dort, in Berührung mit organischen Substanzen, der Schwefelkies sich wieder regenerirt *).

*) Ich darf wohl hier daran erinnern, dass nach *Berzelius's* Untersuchung (d. Zeitschr. B. XXXVI. S. 311.) die efflorescirenden Schwefelkiese Doppeltschwefeleisen aus Schwefeleisen im Minimum und im Maximum sind, und dass nur jenes der Verwitterung fähig ist. *B.*



Eine hierher gehörige Erscheinung beobachtete auch der verstorbene *Gilbert* *). Er sagt: „Dass manchmal mit Salzquellen zugleich ein Schwefelwasser hervordringt, davon habe ich mich in Halle, bei chemischer Untersuchung von Salzwasser aus der Quelle überzeugt, welche aus dem Boden des Gutjahr-Brunnen hervordringt. Es reagirte nicht blos das Wasser, welches aus der Quelle des Gutjahrs, da wo er hervorbricht, geschöpft war, stark auf Schwefel, sondern es fand sich auch Holzwerk unten im Brunnen mit Schwefelkies incrustirt.“ Ohne Zweifel rühren diese Bildungen von zersetztem Gypse her, der ein Bestandtheil der Hallischen, wie der meisten Salzsoolen ist.

Bei der so allgemeinen Verbreitung des Schwefelkieses in Lagern, auf Gängen, eingewachsen und eingesprengt in Felsarten aller Formationen, schien es nicht uninteressant, diesen Gegenstand noch etwas weiter zu verfolgen.

Um zunächst weitere Belege für die angeführte Schwefelkies-Bildung auf dem angezeigten Weg anzuführen, sey es erlaubt, an die, jedem Gebirgsforscher bekannte, Erscheinung zu erinnern, dass der Schwefelkies sich gerade vorzugsweise in der Nähe und in der unmittelbaren Umgebung von organischen Gebilden in den Gebirgslagern findet: Thierreste, Hölzer und andere Vestigien von Pflanzen sind oft ganz damit durchdrungen, überzogen und erfüllt, und zwar in Felsgebilden des verschiedensten relativen Alters, welche häufig in ihrer Zusammensetzung anders keinen Schwefelkies enthalten, als blos dort, wo solche organische Reste vorkommen.

Meine verehrten Freunde und Collegen, die Herren Professoren *Goldfuss* und *Nöggerath*, denen ich manche hierher gehörige Mittheilung verdanke, machten mich in dieser Beziehung besonders auf den Umstand aufmerksam, dass sich verkieste Körper vorzugsweise nur in thonhaltigen Schichten finden. Ersterer, der sich bekanntlich schon seit Jahren mit grossem Eifer der Petrefactenkunde widmet, war so gefällig, mit mir die an Versteinerungen reiche

---

*) Dessen *Annal.* B. LXXIV. S. 206 Anm.

Sammlung des hiesigen Universitäts-Museums durchzusuchen, um den Verkiesungen besonders nachzuspüren. Durch alle Gebirgsformationen hindurch zeigte sich, dass die Muscheln selten, häufiger die Schnecken und am häufigsten die gekammerten Schnecken (*Cephalopoden*), verkiest vorkommen. Unter den Versteinerungen aus dem Uebergangskalke fanden sich keine Verkiesungen *). Dagegen in der Grauwacke; jedoch nur im eigentlichen Uebergangsthonschiefer aus der Gegend von *Dillenburg* im *Nassauischen*, wo sich eine *Trilobithen*species, eine Muschelart und zwei zur Abtheilung der gekammerten Schnecken gehörige Versteinerungen, nämlich eine *Ammoniten*- und eine *Orthocerathiten*-Species, mehr oder weniger verkiest fanden. Das häufige Vorkommen der mit Schwefelkies überzogenen Versteinerungen aus den Steinkohlenformationen braucht nicht erwähnt zu werden, da man ja eben desshalb das Sammeln derselben vermeidet. Was den Zechstein betrifft, so ist zu wünschen, dass hierüber weitere Beobachtungen angestellt werden. Die Verkiesungen dieser Formation sind wenigstens im bituminösen Mergelschiefer vorhanden, indem solche bei den Fischabdrücken und Pflanzen dieser Bildung vorkommen. Im bunten Sandstein und im Muschelkalke finden sich keine Verkiesungen in der Sammlung. Desto häufiger zeigen sie sich dagegen im Lias. Unter ihnen kommen die *Pentacriniten* mit Schwefelkies überzogen vor. Verkieste Muscheln finden sich zwar auch darin; aber selten. Häufig dagegen die *Ammoniten* **). Es zeigt

*) Nach der Bemerkung des Herrn Prof. *Nöggerath* kommen zwar verkieste Versteinerungen im Uebergangskalk, wie namentlich zu *Bensberg*, aber sehr selten vor.

**) Link (*Handbuch der physikalischen Erdbeschreibung* Th. 2. Abth. I. Berlin 1830. S. 258.) sagt bei Gelegenheit, wo er von den verkiesten organischen Resten und namentlich von den Ammoniten in solchem Zustande handelt: „Besonders hat man Ammoniten auf diese Weise metallisirt gefunden, und zwar meistens in Thonlagen. Da gar oft diese Ammoniten allein metallisirt sind, ohne dass sich Schwefelkies umher findet, so scheint der Kies aus der thierischen Substanz und schwefelsaurem Eisen, oder statt des letztern, welches

sich hier das Eigenthümliche, besonders bei *Ammonites spinatus*, dass die Schale, sowohl auf der innern, als auf der äusseren Fläche, mit einer Schwefelkiesschicht bekleidet ist,

---

sich nicht gar häufig findet, wo es nicht schon aus Schwefelkies entstanden ist, aus Gyps und Eisenoxyd entstanden zu seyn."

Diese Entstehungsart lässt sich aus dem Erfolge der Versuche *Vogel's* (in *Kastner's Archiv* B. XV. S. 309.) nach welchen das mit organischen Substanzen versetzte Gypswasser nach längerer Zeit zersetzt und Schwefelwasserstoffgas gebildet wurde, recht gut rechtfertigen. Dabei ist zugleich auch zu erinnern an die von *Döbereiner* (dieser Zeitschrift B. VIII. S. 461.) beobachtete, von selbst erfolgte Umwandlung eines natürlichen kohlensäuerlichen Gypswassers (welches in verschlossenen Glasbouteillen 5 Monate lang in einem Zimmer aufbewahrt worden war) in ein künstliches Schwefelwasser. Da diese Umwandlung höchst wahrscheinlich durch eine natürlich beigemischte organische Substanz von thierischer Mischung erfolgte, wie diess in meinen Krügen durch den zugesetzten Zucker geschah: so dürfte sich vielleicht der von *Döbereiner* gefundene Stickgas-Gehalt von jener zersetzten organischen Substanz ableiten lassen. Dann vergleiche ferner *Döbereiner's* und *von Grotthuss's* Ansichten über die Entstehung der Schwefelwasser, welche dieser Beobachtung entsprechen (in dieser Zeitschr. B. XXIII. S. 82 und B. XVIII. S. 110.) Hierher gehört auch der von *Becquerel* in den Steinbrüchen von *Montmartre*, mitten in einer nahe vertical aufgerichteten Thonschicht, aufgefundene Schwefelkalk. Diese Schicht enthält bisher für Eisenoxyd gehaltene Schwefelkiesdendriten. Auf dem Schwefelkalke bemerkt man kleine Knötchen, die eine aus einem Gemenge von basischem Eisen- und Thonsulphaten bestehende Verbindung darbieten, und von denen *Becquerel* vermuthet, dass sie von zersetzten Schwefelkiesen herrühren, welche anfangs in neutrales Eisensulphat umgeändert, dann aber durch Thonerde eines Theils ihrer Schwefelsäure beraubt wurden. Bei der Annäherung an das Thonlager empfand *Becquerel* starken Schwefelwasserstoffgeruch, der nach seiner Meinung von Zersetzung des in den Thonschichten vorkommenden Gypses, durch vegetabilische, vom Wasser im Momente seines Aufthauens herbeigeführte Substanzen herrührt. (*Le Globe* vom 10. März 1830. No. 24. S. 95.; auch *Kastner's Archiv für Chemie und Meteorologie*. B. III. S. 166.) *B.*

so dass diese beim Durchschnitte feine, parallel mit der Schale laufende Einfassungslinien bildet. Bei einzelnen Exemplaren finden sich noch in der, die Versteinerungen umgebenden, Steinmasse einzelne strahlig gebildete Knoten von Schwefelkies; gleichsam als wenn bei der Ueberdeckung des *Ammonits* die organische Materie desselben ausgepresst und umher gespritzt worden wäre, so dass sie auch dort die Schwefelkiesbildung veranlassen konnte. Bei anderen bemerkt man, dass ein Knollen Schwefelkies der Mundöffnung des *Ammonits* anhängt: zum Beweise, dass die Schwefelkiesbildung gerade da am bedeutendsten hervortritt, wo die organische Masse des Thiers ihren Sitz hat. Uebrigens kommen diese Verkiesungen nicht im eigentlichen Liaskalke, sondern vorzüglich in den thonigen Schichten dieser Formation vor. Was die Juraformation anbelangt, so wiederholt sich hier dieselbe Erscheinung, wie bei dem Lias. Die Verkiesungen erscheinen nämlich nicht im eigentlichen Kalke, sondern im *Kimmeridge Clay* und im *Oxford Clay*, und in diesen sind wieder die gekammerten Schnecken am häufigsten verkiest. Zugleich bemerkt man, dass die ganze Ausfüllung der Schnecken entweder Schwefelkies oder in Brauneisenstein verwandelter Schwefelkies ist. In der Kreide wurden die Verkiesungen bei der Untersuchung der Universitäts-Sammlung selten, und auch nur bei gekammerten Schnecken gefunden, und in den noch jüngeren Formationen wurden gar keine Verkiesungen der Versteinerungen bemerkt.

So viel geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass der Thon die Schwefelkiesbildung sehr begünstigt, der Kalk ihr hingegen hinderlich ist; sey es nun, dass der letztere den Zutritt der schwefelsauren Salze und des Eisens zur organischen Materie nicht gestattet, oder dass der Thon die zur Schwefelkiesbildung erforderlichen Materialien schon mit sich führt, während sie dem Kalke fehlen. Woher es kommt, dass die Muscheln so selten verkiest vorkommen, deutet entweder auf eine ihnen eigene organische Substanz, die der Verkiesung nicht günstig ist, oder auf eigenthümliche, von den anderen verkiesten Versteinerungen verschie-

dene, Lagerungsverhältnisse. Die letztere Annahme hat jedoch gewiss weniger Wahrscheinlichkeit, da ohne Zweifel Muscheln und Schnecken an derselben Stelle öfters zusammen vorkommen dürften.

Link *) führt noch einige interessante Beispiele von ganz neuer Schwefelkiesbildung an: „Der Schwefelkies," sagt er, „ist gar oft neuern Ursprungs, man hat ihn im Schlamme der Teiche gefunden **). In der Mineraliensammlung der Universität zu Rostock befindet sich ein Stück einer Platte, worauf die Zahlen 15 und die Spuren der folgenden Zahlen einer Jahreszahl deutlich verkiest zu sehen sind. Untersucht man die Platte näher, so findet man, dass sie aus Thonschiefer besteht, vermuthlich also vom Harz ist. Die Zahlen sind erhaben ausgehauen, und mit krystallinischem oder grosskörnig blätterigem Kies überzogen; zwischen den Zügen findet sich kein Kies. Auf der andern Seite der Platte sieht man auch die Spuren von Zahlen oder Zügen, aber ohne alle Vertiefung. Wo die Platte zerschlagen ist, bemerkt man den Stein mit Schwefelkies in einzelnen krystallinischen Körnern durchzogen und von einer Seite ist die gelbe Farbe eingedrungen. Es ist hier ohne allen Zweifel der Kies in neueren Zeiten und zwar seit dem 16. Jahrhundert entstanden, und Wasser nebst unterirdischer Wärme scheinen Theil an der Erscheinung zu haben." Früher hat *Link* die Schwefelkiesbildung an jener Platte, als auf trockenem Weg entstanden, angesehen, als „höchst wahrscheinlich durch Sublimation entstanden, indem sich die Dämpfe an die hervorstehenden Züge des Gesteins setzten ***)."

*) a. a. O.

**) Es ist zu bedauern, dass die Umstände solcher Funde nicht näher bemerkt sind. Dr. *Benj. Heine* berichtet zwar von dem Vorkommen auf nassem Weg ausgeschiedenen, gediegenen Schwefels in einem ostindischen Landsee; von Schwefelkies ist aber keine Rede. (*Kastner's Archiv* B. XV. S. 313. Anmerk.)

***) Vgl. *Karsten's Archiv für Mineralogie, Geognosie* u. s. w. B. I. Berlin 1829. S. 233.

Wenn anders jene Platte nicht in solcher Weise ein betrügendes Artefact ist, dass man von einer Thonschieferplatte den natürlichen Schwefelkiesanflug oder den krystallinischen Ueberzug so weit abgekratzt hat, dass blos jene ganzen Zahlen und die Rudimente von andern übrig geblieben sind, was sich indess nach *Link's* Untersuchung kaum annehmen lässt, so dürfte allerdings die genetische Deutung auf dem nassen Wege mehr für sich haben, als die Annahme der Bildung durch Sublimation.

Link *) erwähnt noch nach *Bakewell's Geognosie* (Uebersetzung S. 22.) eine interessante Erscheinung einer Schwefelkiesbildung im chemischen Laboratorium von *Pepys*, „nach welcher die Reste von einigen Mäusen, die zufällig in ein Gefäss, welches eine Auflösung von Eisenvitriol enthielt, gefallen, zum Theil mit kleinen Kieskrystallen bedeckt waren: ein Beweis, wie viel eine lange Berührung vermag, um Verbindungen und Zerlegungen zu bewirken, wozu allerdings noch Feuchtigkeit und Wärme kommen."

Wenn nun nach allen diesen Erfahrungen es als ausgemacht anzusehen ist, dass sich überall, wo organische Substanzen, schwefelsaure Salze und Eisen in Conflict kommen, Schwefelkies bilden könne: so dürfte es gar nicht schwer werden, das so allgemein verbreitete Vorkommen dieses Schwefelmetalls zu erklären; denn jene, die Kiesbildung bedingenden, Substanzen sind wohl noch allgemeiner verbreitet, als der Schwefelkies selbst.

Schon oben ist an die häufige Verkiesung der Versteinerungen aus der Steinkohlenformation erinnert worden. Wie häufig, ja vielleicht niemals fehlend, Schwefelkies selbst in den Steinkohlen vorkommt, ist bekannt. In Beziehung auf das so sehr verbreitete Vorkommen dieses Schwefelmetalls in dem Rheinisch-Westphälischen Steinkohlengebirg erlaube ich mir auf die interessanten Abhandlungen des Herrn Ober-Bergraths *von Dechen* und des

*) *Handb. d. phys. Erdbeschr.* Th. 2. Abth. I. S. 259.

Herrn Bergrath *Schmidt* *) aufmerksam zu machen. Eben so ist aber auch der Schwefelkies in der Braunkohlenformation sehr verbreitet. Ueber das Vorkommen desselben in den niederrheinischen Braunkohlen verdanke ich der

*) *Geognostische Bemerkungen über den nördlichen Abfall des Niederrheinisch-Westphälischen Gebirges* von *von Dechen* in *Nöggerath's das Gebirge* in *Rheinland-Westphalen.* B. II. S. 1 u. folg. und: *Ueber das ältere Steinkohlengebirge auf der Südseite des Hundsrücks* von *Schmidt* ebend. B. IV. S. 1 u. folg. Es sey mir gestattet, nur Einiges, was die Schwefelkiesbildung betrifft, daraus auszuziehen. — B. II. S. 109 heisst es: „Der Schieferthon des Steinkohlengebirges ist der Sitz einer mannigfaltigen Bildung von Nieren, welche in ihrer Masse den im Alaunschieferlager vorkommenden beinahe ganz gleichen; es ist grösstentheils thoniger Sphärosiderit. Seltener ist es eine compacte Schieferthonmasse, die mit feinen *Schwefelkies*theilchen sehr häufig durchdrungen ist, oder eine Zusammenziehung von krystallisirtem *Schwefelkiese.*" S. 110: „Runde unförmliche Nieren, deren Masse zuweilen in dichten gemeinen Thoneisenstein übergeht, sind von aussen sehr dicht, in ihrem Inneren aber zerklüftet. Diese Klüfte sind bei einigen Nieren mit Quarz, Braunspath, Kalkspath, Schwefelkies und brauner Blende ausgefüllt. Alle diese Fossilien kommen krystallisirt, wenn auch klein und undeutlich, vor. Die Spalten setzen nie bis zur Oberfläche der Nieren fort, sondern verlieren sich, ehe sie dieselben erreichen." S. 111: „*Schwefelkies*-Nieren oder eigentliche Anhäufungen von ziemlich grossen Schwefelkieskrystallen finden sich in dem Brandschiefer, der das Steinkohlenflötz *Dickebäckerbank*, nördlich von Hattingen, begleitet." S. 112: „*Schwefelkies* und faseriger Anthracit (mineralisirte Holzkohle) verlassen als begleitende Fossilien die Steinkohlen selten. Jener erscheint theils derb in schmalen Lagen oder einzelnen Zusammenziehungen, theils angeflogen in höchst feinen Blättchen." S. 128: „Kleine Klüfte im Sandstein und Schieferthon sind mit *Schwefelkies*, *Strahlkies* (Kammkies) mit Kalk- und Braunspath, besonders mit ersterem sehr häufig ausgefüllt" u. s. w. Ueber das Vorkommen des Schwefelkieses in dem Steinkohlengebirg auf der Südseite des Hundsrücks s. B. IV. S. 81. 93. 95. 96. 106. 108. 113. 115. 116. 117. 136. Merkwürdig ist das Vorkommen (S. 109)

Güte meines mehrgenannten Freundes und Collegen, Herrn Prof. *Nöggerath*, folgende Notizen. Dieselbe Erscheinung des Zusammenvorkommens des Schwefelkieses und der Faserkohle (mineralische Holzkohle, faseriger Anthracit) welche, wie in der vorhergehenden Anmerkung angeführt worden, als begleitende Fossilien die Steinkohlen selten verlassen, kehrt auch in den Braunkohlen wieder. Vorzugsweise nur in den an Schwefelkies reicheren Ablagerungen in den niederrheinischen Braunkohlen, und gerade in denen, welche desshalb zur Alaunfabrication benutzt werden, kommt die Faserkohle häufig vor. Es ist fast als Regel anzunehmen, dass dort, wo sich diese Faserkohle in den Braunkohlen findet, auch grössere Zusammenhäufungen

---

der zur Bleiglanzformation auf Gängen gehörigen Fossilien (Braunspath, Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies und Blendekrystalle, welchen sich öfters noch ganz hellweisses, erdiges Steinmark zugesellt) in Klüften des Thoneisensteins, welche ringsum fest verschlossen sind, und *nie* bis zur Oberfläche der Putzen gehen. *Schmidt* bemerkt hierüber sehr richtig: „Ausscheidung oder Infiltration sind die einzigen Mittel, deren sich die Natur bedient haben könnte, und von diesen scheint mir das letztere diesem Vorkommen am meisten zu entsprechen.“ Es ist gewiss nicht schwer, die Bildung des Braunspaths durch Infiltration kalkhaltiger Wasser sich zu denken, und die in diesem Aufsatze dargelegten Thatsachen lassen auch die Erklärung der Entstehung des Schwefelkieses auf diesem Wege zu; aber eine Bildung des Bleiglanzes, Kupferkieses und der Blende durch Infiltration anzunehmen, dazu fehlt uns die Kenntniss von ähnlichen chemischen Processen, wie sie bei der Bildung des Schwefelkieses in den meisten Fällen Statt zu finden scheinen. Indess mahnt uns eben das gleichzeitige Vorkommen oben genannter Fossilien mit dem Braunspath und Schwefelkies (vgl. auch S. 100 u. 114.) auf ähnliche Processe auf nassem Wege zu sinnen. — Als grosse Seltenheit fand sich auch in dem Schieferthon einer Kohlengrube bei Saarbrücken ein mit Schwefelkies überzogener Ammonit (S. 92). Dessgleichen fanden sich Fischabdrücke im gemeinen Thoneisenstein bei Sotzweiler, bei denen alle Schuppen und Flossen mit Schwefelkies angeflogen sind, der an den Flossen mit schönen grünen Farben angelaufen ist. *B.*

von Schwefelkies oder Gyps vorhanden sind, welche beide Substanzen die Faserkohle häufig theilweise oder ganz umhüllen, einschliessen oder in Schnüren durchziehen und durchdringen *). Oft ist auch ein offenbar und nach den beobachtbaren Uebergängen aus Schwefelkies entstandener Brauneisenstein der Begleiter der Faserkohle. Die Braunkohlengruben zu Friesdorf und an der Hardt bei Pützchen, (jene eine Stunde von Bonn auf dem diesseitigen Rheinufer, diese eine Stunde von hier auf dem jenseitigen Rheinufer gelegen) liefern frequente Beispiele von allen diesen Erscheinungen **).

---

*) Auch *Schmidt* berichtet (a. a. O. S. 84), dass in dem Steinkohlengebirg auf der Südseite des Hundsrücks öfters die Faserkohle mit Beibehaltung der faserigen Holztextur in Schwefelkies verwandelt vorkommt, und dass sich zuweilen Stücke finden, welche noch halb Faserkohle, halb Schwefelkies sind. *B.*

**) Wenn *Karsten* (*Archiv für Bergbau und Hüttenwesen* B. XII. S. 71, oder in dem besondern Abdrucke daraus, betitelt: *Untersuchungen über die kohligen Substanzen des Mineralreichs*, Berlin 1826.) annimmt, dass die Faserkohle „bei den Braunkohlenbildungen niemals angetroffen wird," so ist diess also nach den vorstehenden Beobachtungen meines Freundes nicht ganz richtig, obgleich sie in derselben nicht so in regelmässiger lagenweiser Verbreitung erscheint, wie in den Steinkohlen. *Karsten* (a. a. O. S. 72.) sagt: „Es scheint, dass die Faserkohle aus besonderen Theilen der ursprünglichen Pflanzenfaser gebildet worden sey, welche früher, als die übrigen Theile der Pflanze, eines Theils ihres Sauer- und Wasserstoffs beraubt ward. Möglich ist es aber auch, dass ganz andere Gewächse das Material zur Faserkohle, und wieder andere das zu der übrigen Steinkohlenmasse hergeben, und dass da, wo die ersteren sich stark anhäuften, keine Assimilation der ganzen Masse erfolgen konnte." Bei der Braunkohle ist nach *Nöggerath's* Meinung, die Faserkohle gewiss aus denselben Pflanzen gebildet, wie das bituminöse Holz; denn in einem und demselben Stücke von fortlaufend vegetabilischem Gewebe sieht man theilweise die Veränderung in bituminöses Holz und in Faserkohle, und beide durch Mittelzustände in einander übergehen. Die lagenweise Verbreitung der Faserkohle in der Steinkohle, welche der Schichtung ent-

Wenn nach diesem allen eine unverkennbare Beziehung zwischen Schwefelkiesbildung und der Faserkohle Statt findet, so möchte sich wohl die Annahme rechtfertigen lassen, dass ihre von den eigentlichen Stein- und Braunkohlen verschiedene Natur gerade von der Schwefelkiesbildung, d. h. von der Einwirkung der Schwefelsäure in den schwefelsauren Salzen auf die vegetabilische Substanz herrühre. Bei der Einwirkung schwefelsaurer Salze auf organische Substanzen wird ohne Zweifel der Wasserstoff der letzteren zunächst als Reductionsmittel auf die Schwefelsäure wirken, wobei vielleicht gleichzeitig der Sauerstoff der organischen Substanzen mit einem Antheile Kohlenstoff derselben als Kohlensäure entweicht. Dadurch kann es also geschehen, dass die mit schwefelsauren Salzen in Berührung kommenden organischen Substanzen schneller carbonisirt werden, als diejenigen, welche diesem Einflusse nicht ausgesetzt sind. So dürfte also vielleicht die in der vorstehenden Anmerkung mitgetheilte Ansicht *Karsten's*, dass die zur Bildung der Faserkohle verwandte ursprüngliche Pflanzenfaser früher als die übrigen Theile der Pflanze ihres Sauerstoffs und Wasserstoffs beraubt worden ist, ihre richtige Deutung erhalten, und wir haben also auch nicht nöthig, verschiedene Gewächse anzunehmen, welche das Material zur Faserkohle und zur übrigen Kohlenmasse hergegeben haben.

Bei Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse müsste man sich in der That sehr wundern, wenn der Schwefelkies in den Stein- und Braunkohlen fehlte, da dessen Entstehung aus schwefelsauren Salzen und Eisenoxyd die desoxydirende Kohle fordert, welche darin gerade im concentrirtesten Zustande vorkommt.

---

spricht, deutet auch eben so gut auf örtlich mehr zusammengehäufte Schwefelverbindungen bei der Ablagerung, welche die anders geartete Substanzveränderung hervorbrachten. Die Faserkohle kann daher wohl auch hier aus denselben Pflanzen und Pflanzentheilen entstanden seyn, welche der Steinkohle das Hauptmaterial lieferten. Vergleiche ferner *Karsten* a. a. O. S. 73. 75. 229. *B.*

Man kann indess noch einen Schritt weiter gehen. Sofern die Stein- und Braunkohlen ihre Entstehung einer untergegangenen Vegetation verdanken, so müssen wir nothwendiger Weise die feuerbeständigen Bestandtheile der Vegetabilien auch in den daraus gebildeten Stein- und Braunkohlen finden, und finden wir sie nicht darin, so müssen wir nachzuweisen suchen, wohin sie gekommen sind.

Werden Holzspäne anhaltend mit reinem Wasser gesotten, so erhält man in dem Rückstande der abgerauchten Flüssigkeit, ausser dem extractivstoffartigen Wesen, ein an eine Pflanzensäure gebundenes kalisches Salz, woraus das Kali durch Glühen dargestellt werden kann. Torf, Braunkohle und Steinkohle geben hingegen niemals ein alkalisches Salz durch diese Behandlung, wohl aber nimmt das Wasser aus dem Torf und aus der Braunkohle etwas Gyps auf. Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, etwas Kalk und Talkerde, in sehr verschiedenen und abweichenden Verhältnissen machen überhaupt die Zusammensetzung der Asche von Braun- und Steinkohlen aus *). Da wir nun in der Asche derselben die löslichen alkalischen Salze, kohlensaures und schwefelsaures Kali und Chlorkalium, nicht wieder finden: so bleibt anzunehmen übrig, dass entweder dieselben durch das Wasser, welches bei der Bildung der Kohle thätig gewesen zu seyn scheint, aufgelöst und fortgeführt worden sind, oder dass sie das Material zu neuen Bildungen geliefert haben. Wirklich finden wir aber in den Stein- und Braunkohlen Schwefelkies als neue Bildung, und dass dieser durch Zersetzung schwefelsaurer Salze entstehen könne, haben wir oben gesehen; was hindert daher anzunehmen, dass der Schwefel des schwefelsauren Alkali's

---

*) *Karsten* vgl. a. a. O. S. 10. 29. 42. — *Feneulle* (*Férussac, Bulletin des sciences technologiques* Sept. 1825. T. IV. S. 161) will zwar in der Asche von den Steinkohlen von *Anzin* im Departement *du Nord* schwefelsaures Natron gefunden haben; es ist aber kaum zu vermuthen, dass sich das Vorhandenseyn in der von ihm angegebenen, kaum bestimmbaren Menge bestätigen sollte.

und das Eisen in den Stein- und Braunkohlen diese neue Bildung bewirkt haben?

Das durch gegenseitige Einwirkung von schwefelsaurem Alkali, Kohle und Eisenoxyd zugleich gebildetem kohlensauren Alkali wird dem schon vorhandenen kohlensauren Alkali gefolgt seyn.

Es schien nicht uninteressant, auszumitteln, wie viel die Schwefelsäure und das Eisenoxyd in dem Holze Schwefelkies liefern können, wenn aller Schwefel der erstern zur Schwefelkiesbildung verwandt wird. Zu diesem Ende wurden 300 Gran lufttrockenes Rothbuchenholz, welches unter unsern Holzarten die meiste kalihaltige Asche liefert, im Porcellantiegel über der Spirituslampe eingeäschert. Die Asche, welche 1,17 Gr. *) betrug, wurde in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und das Eisenoxyd durch Aetzammoniak gefällt, welches geglüht 0,095 Gr. betrug. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällte ich die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Der schwefelsaure Baryt betrug 0,025 Gr., worin 0,0034 Gr. Schwefel enthalten sind. 100 Th. Holz enthalten daher 0,00113 Th. Schwefel und 0,022 Th. Eisen. Zur Schwefelkiesbildung fordern 0,00113 Schwefel 0,00095 Eisen. Es ist mithin mehr als 23 Mal so viel Eisen in dem Buchenholze schon vorhanden, als der Schwefel des darin enthaltenen schwefelsauren Kali zur Schwefelkiesbildung fordert, und es darf uns daher nicht befremden, wenn wir neben dem Schwefelkies in den Stein- und Braunkohlen noch eine bedeutende Menge Eisenoxyd in der Asche derselben finden; abgesehen davon, dass ohne Zweifel die grössere Menge des letztern von aussen hinzu gekommen seyn mag **).

---

*) *Karsten* (a. a. O. S. 26.) erhielt 0,375 p. C. Asche, welches sehr nahe damit übereinstimmt. Sehr weicht hingegen davon ab *Berthier* (*Analyse des cendres de diverses espèces de Bois*, Ann. de chim. et de phys. T. XXXII. S. 240), welcher von der Rothbuche (*Hêtre*) 0,03 (3 p. C.) Asche erhielt. Ich kann diese bedeutende Differenz nicht begreifen. *B.*

**) Bekanntlich enthalten aber mehrere Vegetabilien ausser dem Schwefel, der als Schwefelsäure mit Salzbasen verbunden

Es ergiebt sich hieraus, dass 48077 Gewichtstheile Buchenholz 1 Gewichtstheil Schwefelkies erzeugen können. Ein Buchenholzstamm von 20 Kubikfuss Rheinl. Inhalt kann demnach, wenn 1 Kubikfuss 54¼ Pfund wiegt, 130½ Gran Schwefelkies erzeugen *).

Wenn folglich ein Braunkohlenlager durch Zerstörung von Tausenden von Bäumen sich gebildet hat, und wir darin mehrere Centner Schwefelkies zerstreut finden, so brauchen wir noch nicht einmal anzunehmen, dass seine Elemente von aussen hergekommen sind, sondern wir finden sie schon in dem Holze selbst. Die Schwefelsäure in den Vegetabilien muss aber auch in dem Boden gesucht werden, worauf sie gewachsen sind, und darin wird sich also ein solcher Vorrath von Schwefelsäure an verschiedene Salzbasen gebunden nachweisen lassen, dass man gar nicht in Verlegenheit kommt, eine noch so bedeutende Bildung von Schwefelkies in einem Braunkohlenlager zu erklären, sofern nur die in den Boden eindringenden atmosphärischen Wasser schwefelsaure Salze und Eisenoxyd (etwa in kohlensaurer Verbindung) in hinreichender Menge mit sich geführt haben.

Vorzugsweise scheint der so sehr verbreitete Gyps

---

in der Asche zurückbleibt, noch grössere Mengen Schwefel, die sich auf pyrochemischem Wege darstellen lassen. Vgl. *Pleischl* in dies. Zeitschr. B. XLIII. S. 491.

*) Nadelholz scheint wohl häufiger als Laubholz das Material zur Braunkohlenformation geliefert zu haben. Nach *Berthier* (a. a. O. S. 248.) giebt die Tanne aus Norwegen 0,0083 Asche, welche halb aus alkalischen Salzen und halb aus unlöslichen Bestandtheilen besteht. In jenen beträgt die Schwefelsäure 0,069 . 0,00415 = 0,00028635, worin 0,000114 Schwefel enthalten sind; in diesen beträgt das Eisenoxyd 0,223 . 0,00415 = 0,00092545, worin 0,000641 Eisen enthalten sind. 0,000114 Schwefel fordern 0,000096 Eisen zur Schwefelkiesbildung. Es ist mithin mehr als 6 Mal so viel Eisen in dem Tannenholze vorhanden, als der Schwefel des darin enthaltenen schwefelsauren Salzes zur Schwefelkiesbildung fordert. Es können sich demnach aus dem Tannenholze 0,00021, folglich 10 Mal so viel Schwefelkies wie aus dem Buchenholze bilden. *B.*

ein Hauptmaterial zur Schwefelkiesbildung zu liefern. Oben ist schon das Zusammenvorkommen des Gypses und des Schwefelkieses in den hiesigen Braunkohlenbildungen erwähnt worden. Ebenso finden wir auf den Kluftflächen der Steinkohle neben Schwefelkies Gyps*). Ist daher die Vermuthung zu gewagt, dass dieser Gyps den Schwefel zum Schwefelkies hergegeben hat, und ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass da, wo Gyps und Schwefelkies von Steinkohlen umgeben zusammen vorkommen, die Schwefelkiesbildung, unter der Voraussetzung der Coëxistenz des Eisens, noch fortschreitet? — Das gleichzeitige Vorkommen von Schwefelkies und Kalkspath und kohlensaurem Eisenoxydul auf den Kluftflächen der Steinkohlen liefert weitere Beweise für diese Annahme, indem durch wechselseitige Einwirkung von Gyps, Kohle und Eisenoxyd, sich Schwefelkies, Kalkspath und kohlensaures Eisenoxydul bilden können. Sollte endlich nicht der sogenannte Stinkgyps (Gyps-Leberstein), welcher Bitumenhaltiger Gypsspath oder Gypsstein ist, und beim Reiben einen unangenehmen Geruch entwickelt, in der Zersetzung in Schwefelcalcium begriffen seyn, dem nur Eisenoxyd fehlt, um Schwefelkies zu bilden?**)

Es scheint überflüssig, hier an den umgekehrten Process zu erinnern, an die manchen Alaunfabriken so nachtheilige Bildung von Gyps beim Rösten der Alaunerze, wo der sich oxydirende Schwefel des Schwefelkieses seinen in der Umgebung von Kohle und bei Abschluss der Luft verlassenen Begleiter, den Kalk, über Tage wieder ergreift. Mein Freund, Herr Prof. *Nöggerath*, beobachtete diese Umwandlung sehr häufig an den entblössten Alaunerzwänden der benachbarten Alaunhütte zu *Friesdorf*, an denen

---

*) *Karsten* a. a. O. S. 45. die Steinkohlen von *Haddenhausen* zeigen sich sogar von Gyps ganz durchdrungen; daher sie beim Verbrennen wegen der Umwandlung desselben in Schwefelcalcium einen höchst unangenehmen Geruch verbreiten. Ebend. S. 226. *B.*

**) *Von Leonhard's Oryktognosie* S. 556.

häufig sehr bedeutende Massen von Gypskrystallen zum Vorschein kommen.

Durch die in den vorstehenden Blättern dargelegte, und wie mir scheint, durch viele Beobachtungen begründete, Ansicht von der Schwefelkiesbildung aus schwefelsauren Salzen wird, wie man ohne mein Erinnern sieht, die frühere Ansicht von der Bildung schwefelsaurer Salze in Mineralquellen durch verwitternde Schwefelkiese*) rein umgekehrt. Diese Ansicht hat, ausser den von *Berzelius* u. A. gegen dieselbe angeführten Bedenken auch noch gegen sich, dass die Verwitterung der Schwefelkiese die Gegenwart von atmosphärischer Luft fordert, die man in den Tiefen, wo die Mineralquellen ihren Ursprung haben, um so weniger voraussetzen kann, als dort die Spalten und Klüfte mit Kohlensäuregas angefüllt sind. Wenn wir aus dem Vorkommen des Schwefelkieses in den jüngeren und jüngsten Formationen auf die Gegenwart schwefelsaurer Salze, welche das Material zur Schwefelkiesbildung lieferten, schliessen: so können wir auch umgekehrt aus der Gegenwart schwefelsaurer Salze, namentlich in Mineralquellen, auf benachbarte Schwefelkiesbildungen schliessen. Kein Land in Deutschland verdient in dieser Beziehung eine nähere Betrachtung, als das an schwefelsauren Salzen so reiche Böhmen. Ich erlaube mir, so weit es die neueren literarischen Hülfsmittel gestatten, einiges in dieser Beziehung aus der Topographie dieses so interessanten Landes hervorzuheben; vielleicht gefällt es den achtungswerthen böhmischen Naturforschern, meine unvollkommenen Bruchstücke zu ergänzen.

Die ungeheure Menge schwefelsaurer Salze, welche die Bitterwasser von *Saidschitz* und *Sedliz* liefern, und deren Entstehungsort der von *Krssina* sich abziehende, gegen den *Serpina*sumpf sich verflächende Hügelrücken ist**),

---

*) *Klaproth* in dess. Beiträgen B. I. S. 344 u. folg.

**) *Das Saidschitzer Bitterwasser, chemisch untersucht* vom Prof. Steinmann, *historisch, geognostisch und heilkundig dargestellt* vom Dr. Reuss. Prag 1827. S. 34.

lassen bedeutende Schwefelkiesbildungen in der Nachbarschaft vermuthen. *Reuss* *) berichtet hierüber folgendes: Das dortige sehr mächtige Lager von Kreidenmergel (Plänerkalk) nimmt stellenweise Strahlkies (prismatischen Eisenkies) in grösseren und kleineren Nieren von ausgezeichnetem schmal büschel- und sternförmig auseinander laufenden Bruche, so wie damit verkiesete *Conchiten* auf; an der Oberfläche sind diese und jene in ein gelblichbraunes Eisenoxydhydrat verwandelt. Selbst in den am vorhin genannten Hügelrücken häufig vorkommenden Schlacken finden sich in sehr kleinen Blasenräumen zum Theile noch unzerlegte Schwefelkiesnieren **) und Schwefelkiespuncte vor. Dessgleichen findet sich in einem bläulich grauen, 14—18 Fuss mächtigen Thonmergel, 7—10 Fuss unter Tage, Strahlkies von unvollkommen kuglicher, nierenförmiger und tropfsteinartiger äusserer Gestalt, zugleich neben Nesterweise vorkommendem Fraueneis.

Merkwürdig ist es, dass nur das Bitterwasser aus den in dem *Serpina*sumpf gegrabenen Brunnen einen Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelt, nicht aber die im Dorfe *Sedliz* selbst oder bei *Saidschitz* befindlichen Brunnen. Noch merkwürdiger ist es, dass dieses Bitterwasser nach der Versicherung von *Reuss* in gut gebrannten Krügen Jahrelang unverdorben bleibt, (nach 20 Jahren eröffnete wohl verkorkte Flaschen enthalten ein klares gutes Bitterwasser) obgleich sie doch in 10000 Theilen Wasser 0,50 bis 0,56 Humusextract enthalten. Nur wenn das Bitterwasser aus dem *Serpina*morast durch eine grössere Menge des beigemengten Humusextractes gelb, grün oder braun

---

*) A. a. O. S. 13. 27. 34. 35. 36.

**) Wenn ich nicht irre, so will *Reuss* damit sagen, dass diese Schwefelkiesnieren in den durch einen Erdbrand aus den Braunkohlen entstandenen Schlacken, aus den letzteren herrühren. Es ist aber nicht wahrscheinlich, dass sie sich in der zur Verschlackung nöthigen Hitze auch nur zum Theil unzerlegt erhalten konnten, sondern wahrscheinlicher, dass sie später auf Kosten schwefelsaurer Salze und Eisen entstanden sind.

gefärbt ist, hat es einen hepatischen Geruch und ekelhaften Geschmack.

In der Nähe der, schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron haltenden, Mineralquellen zu *Bilin* finden wir ebenfalls Schwefelkies; so im Thone, zugleich mit Versteinerungen und Pflanzenresten, als grosse, mehrere Fuss lange Stammstücke, die theils in Kiesel, theils in Eisenkies, theils in Braunkohle verwandelt sind*). In der Nähe eines Braunkohlenflötzes am Dorfe *Sobrusan* quillt sogar ein Schwefelwasser hervor**), das wahrscheinlich seine Entstehung der Einwirkung der Braunkohle auf die schwefelsauren Alkalien verdankt.

Zu *Karlsbad* lassen sich bedeutende Schwefelkiesablagerungen vermuthen, da die dortigen Thermen sehr reich an schwefelsaurem Natron sind, indem dieses Salz beinahe die Hälfte der fixen Bestandtheile beträgt. *Becher****), welcher umgekehrt annahm, dass ein Kochsalz haltiges Wasser über ein Lager von Schwefelkies fliesse, welches in Brand gerathen sey, und dessen Schwefelsäure das Kochsalz in Glaubersalz umändere, führt zur Unterstützung dieser Hypothese den Umstand an, dass, als man bei dem Bau des Mühlbades von dem felsigen Boden, worauf es steht, vieles wegsprengen musste, da, wo der Mühlbrunnen hervorkommt, der Granit der *Karlsbader* Berge von einem mächtigen Lager sogenannten Hornsteins, welchem Schwefelkies reichlich eingemengt ist, unterbrochen sey†). Statt dieses Vorkommen des Schwefelkieses als

*) *Die Mineralquellen zu Bilin* von Reuss und Steinmann, Wien 1827. S. 33. 34. — S. 76. bemerken die Verf. besonders das Vorkommen des Eisenkieses im Plänerkalk in der Umgebung des Sauerbrunnens.

**) a. a. O. S. 37.

***) *Neue Abhandlungen über das Karlsbad.* 2te Aufl. Leipzig 1789. S. 204.

†) Vgl. auch von Hoff, *geognost. Bemerk. über Karlsbad* S. 16. 38. Mit dem Schwefelkiese finden sich auch Kalkspath, Eisenocher, Quarzdrusen, lauter Substanzen, die sich möglicher Weise aus dem Wasser abgesetzt und gebildet haben konnten.

die Ursache der Schwefelsäurebildung anzunehmen, wogegen schon *Berzelius* *) triftige Einwendungen gemacht hat, ist es gewiss viel wahrscheinlicher, den dort abgesetzten Schwefelkies als einen Absatz aus dem Wasser zu betrachten.

Bei dem Mineralwasser zu *Msseno* im Rakonitzer Kreise in den Nähe von Budin, welches nach *Reuss's* Untersuchung Bittersalz, Gyps, Eisenvitriol, kohlensaure Kalk- und Talkerde und Kieselerde hält, finden sich im Schieferthone nicht selten grössere und kleinere Nieren von Schwefelkies, und ebenso im Thonmergel. Dessgleichen trifft man in einem ziemlich fetten Letten, welcher unter dem Schieferthone liegt, Schwefelkies und Fraueneis an.

Der reiche Gehalt der *Marienbader* Quellen (*Kreutzbrunnen* und *Ferdinandsquelle*) an schwefelsaurem Natron **) lässt in deren Umgebungen auch bedeutende Schwefelkiesbildungen vermuthen, um so mehr, da die dortigen häufigen Kohlensäureexhalationen Schwefelwasserstoff haltig sind, und der Moorschlamm schwefelsaure Salze (Glaubersalz, Gyps und Bittersalz) hält ***). Dr. *Heidler* †) zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass in Marienbad sich Schwefelwasserstoffgas dem Kohlensäuregas erst bei dem Durchgange desselben durch den Moor, als zufälliger Bestandtheil, beimenge, durch Zersetzungen, welche schwefelsaure Salze des Wassers in dem Moor erleiden. „Kohlensäuregas," sagt er, „steigt hier in der Nachbarschaft in so unermesslicher Menge aus der Erde, wie vielleicht nirgends in der Welt, und der vorzüglichste Punct in Marienbad selbst, wo diese Gasentwickelung vor sich geht, ist das grosse Moorlager hinter dem Badehause, wo zugleich der Moor am mächtigsten ist. Es herrscht da auch der stärkste Geruch nach Schwefelwasserstoff, (wegen

*) *Gilbert's Ann.* B. LXXIV. S. 174.

**) Der Kreutzbrunnen ist wohl die reichste Mineralquelle an Glaubersalz unter allen bis jetzt bekannten.

***) *Reuss das Marienbad bei Auschowitz.* Prag 1818. S. 309.

†) *Ueber die Gasbäder in Marienbad.* Wien 1819. *B.*

dessen der Marienbrunnen in früheren Zeiten der *Stünker* genannt wurde) und es setzt sich dort an vielen Stellen Schwefel ab."

Berzelius *) ist der Meinung, dass es nicht das Torflager sey, welches diese Quellen mit seinen Bestandtheilen versehen hat, sondern umgekehrt, dass das Quellwasser dadurch, dass es verhindert wurde, frei abzufliessen, das Torflager gebildet habe, vermöge der, in diesem Moraste durch die kohlensauren alkalischen Wasser veränderten, Erscheinungen der Fäulniss. Nach ihm ist es daher nicht die fortdauernde Gährung des Torfes, welche Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas erzeugt, sondern es ist das Kohlensäure haltige, etwas hepatische Wasser, das sich in den Torf ergiesst, aus welchem die unauflöslichen Theile des Torfes die Gasarten gerade so ausjagen, als wenn man irgend ein Pulver in Kohlensäurehaltige Flüssigkeiten bringt. *Berzelius* stützt seine Ansicht auf die bei der *Ferdinandsquelle* beobachteten Erscheinungen. Dieselbe war sonst auch mit einem Torfgrund umgeben, dessen morastiger Rand kaum jemand erlaubte, sich ihr zu nähern; seitdem man sie aber mit einer neuen Einfassung umgab, ist sie rund herum ausser aller Verbindung mit den Torflagern gebracht worden, so dass ihre reichen Adern jetzt aus einem festen Erdlager ausfliessen, und sie stösst dessen ungeachtet, immer noch von ihrem Ursprung an Kohlensäuregas mit etwas Schwefelwasserstoffgas gemischt, und selbst in grösserer Menge aus, als da der Morast ihren freien Abfluss hinderte. Der Boden ist nachher in dem Mass, als man dem Quellwasser freiern Abfluss gegeben hatte, ausgetrocknet und erhärtet.

Ich möchte hieraus den Schluss ziehen, dass wenn es auch nicht das Moorlager seyn sollte, welches die Zersetzung des schwefelsauren Natrons, und mithin die Bildung von Schwefelwasserstoff veranlasst, doch in grösseren Tiefen diese Zersetzung durch organische Substanzen, vielleicht durch ein Braunkohlenlager, bewirkt werde.

---

*) a. a. O. S. 192.

Berzelius hebt selbst den Umstand hervor, dass man zu Marienbad in der Torfmasse, die zum Gebrauche der Schlammbäder ausgegraben wird, Schwefel auf Ueberresten von Holz abgesetzt findet.

Ein ähnliches Moorlager wie zu Marienbad findet sich in den Umgebungen des *Laacher* See's bei dem Dorfe *Wehr**) Einem grossen Theile der dortigen unzähligen Mineralquellen fehlt es ebenfalls an einem freien Abflusse, wesshalb sich ein Sumpf von bedeutender Ansdehnung bildete, dem man sich nur mit Lebensgefahr nähern kann, wie denn auch erst vor einigen Jahren ein Pferd darin umgekommen ist. Ich habe zwar an diesen Stellen keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerken können; da aber überhaupt die sämmtlichen Mineralquellen der dortigen Gegend, wie sich aus meinen vielfältigen Untersuchungen ergiebt, schwefelsaures Natron nur in sehr geringen Mengen enthalten; so darf es nicht befremden, wenn daselbst Schwefelwasserstoffbildung gar nicht, oder doch nur in sehr geringem Masse Statt findet**).

Auch die Gegend unterhalb der Mineralquellen von *Königswart* im Pilsener Kreise von Böhmen ist mit einem Torflager, wie *Berzelius****) berichtet, von der Natur da-

*) Vgl. meinen Aufsatz in dies. Zeitschr. B. LVI. S. 146.

**) In dem Zurücktreten der schwefelsauren Salze scheinen sich gerade die Mineralquellen der Eifel, des Laacher See's, des Westerwaldes, des Taunus u. s. w., mit einem Worte die zu beiden Seiten des Niederrheins entspringenden, auszuzeichnen vor den schwefelsaures Natron in so überwiegender Menge haltenden Mineralquellen des Böhmischen Mittelgebirges. Gleiches Verhältniss mit jenen zeigen auch die Mineralquellen in der Auvergne und in Vivarais, in denen ebenfalls schwefelsaures Natron ein sehr untergeordneter Bestandtheil ist. Vgl. meine vulkanischen Mineralquellen S. 224.

Man ist wohl berechtigt, hieraus zu schliessen, dass in eben genannten Ländern die Mineralwasser-Bildungsprocesse einander sehr ähnlich und sehr verschieden von denen in Böhmen seyn müssen. *B.*

***) a. a. O. S. 288.

ser bedeckt, welche sich in Gegenden zu bilden pflegen, in denen ein Kohlensäure haltiges alkalisches Wasser stagnirt.

Merkwürdig ist es, dass sich in den an Glaubersalz so reichen Mineralquellen zu Franzensbad, in welchen dasselbe mehr als die Hälfte aller fixen Betandtheile beträgt *), kein Schwefelwasserstoff befindet, ja dass sogar der Mineralschlamm zwar viele schwefelsaure Salze, aber, wie es scheint, weder Schwefelkies, noch Schwefel enthält. Nur die Gasquelle zeigt einen geringen Gehalt an Schwefelwasserstoff, der aber nach *Trommsdorff* noch nicht 0,01 beträgt. Ueber das Vorkommen des Schwefelkieses in der Umgegend ist mir nichts bekannt worden; es lässt sich aber vermuthen, dass er gewiss nicht fehlen werde.

Das *Hermannsbad* bei *Muskau*, in der Oberlausitz, welches nach *Hermbstädt's* **) Analyse schwefelsaures Natron, Gyps, schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaure Thonerde enthält, scheint wegen dieses letztern Bestandtheils in naher Beziehung mit dem westlich von der Stadt Muskau gelegenen sogenannten Alaunberge, der zum Betrieb eines grossen Alaunwerkes dient, zu stehen. Unerschöpfliche Lager von Torf und Schwefelkiese (Wasserkiese) sind in grosser Menge vorhanden. Die Quellen, welche das zum Baden bestimmte Wasser liefern, entspringen aus fünffach mit Alaunerde (Alaunerz) über einander liegenden Braunkohlenflötzen, welche mehr oder weniger mit Schwefelkies durchsetzt sind. Das Wasser hält neben Kohlensäure Schwefelwasserstoffgas. Der zu Moorbädern benutzte Moorschlamm enthält viel auflöslichen Humus, Glaubersalz, Gyps und Bittersalz, und giebt durch Destillation ebenfalls Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas.

Diese Beispiele von dem Zusammenvorkommen schwefelsaure Salze haltiger Mineralquellen und Schwefelkiese werden hinreichen, um ihre gegenseitige Beziehung darzuthun. Leicht würden sie sich noch durch viele andere vermehren lassen.

---

*) *Die Mineralquellen zu Kaiser-Franzensbad bei Eger* von *Osann* und *Trommsdorff.* 2te Aufl. Berl. 1828. S. 85.

**) *Das Hermannsbad bei Muskau.* Sorau 1825.

Zur Mineralogie und Krystallographie.

1. *Beitrag zur Kenntniss isometrischer und homöometrischer Krystallreihen*,

vom

Prof. Dr. *Franz von Kobell* in München.

Die Untersuchungen über den Zusammenhang *von* Mischung und Form, welche in der neuern Zeit die Krystallographen und Chemiker lebhaft beschäftigten, haben zu dem Resultate geführt, dass eine Menge analog zusammengesetzter Substanzen entweder ganz gleiche, oder doch sehr ähnliche Formen besitzen, *isomorph* oder *homöomorph* sind.

Auf diese Erfahrung gestützt, hat man öfters mit Glück von der Krystallisation auf die Mischung und von der Mischung auf die Krystallisation geschlossen. Nur die Mineralien des tesseralen Systems lassen keinen nähern Zusammenhang von Mischung und Form erkennen, und die verschiedensten Mischungen zeigen hier vollkommen gleiche Formen.

Diese Anomalie, welche wohl theilweis ihren Grund in dem geometrischen Charakter des Systems selbst hat, kommt aber nicht den tesseralen Substanzen allein zu, sie findet sich auch bei *monoaxen*, wo man sie bisher weniger gesucht oder beobachtet zu haben scheint.

Ich werde im gegenwärtigen Aufsatze mehrere solche Fälle anführen und bin zur Zusammenstellung derselben durch die schon bekannten früheren Wahrnehmungen gleicher Abmessungen von Mejonit und Wernerit, Achmit und Augit, und durch die neueste Bemerkung von *Breithaupt*

über die gleiche Form des Kupferkieses und Braunits veranlasst worden.

Es wird nicht überflüssig seyn, daneben auch der isomorphen *analog zusammengesetzten* Mineralien kurz zu erwähnen.

Wir haben im *quadratischen* oder *tetragonalen* Systeme mehrere Verbindungen, welche, gemäss ihrer analogen Zusammensetzung, Isomorphismns erwarten lassen und diesen auch wirklich zeigen.

Von dieser Art sind:

Molybdänsaures Bleioxyd . .	$\dot{Pb}\,\dddot{Mo}$
Wolframsaures Bleioxyd . .	$\dot{Pb}\,\dddot{W}$
Wolframsaurer Kalk, Scheelit	$\dot{Ca}\,\dddot{W}$

Mitscherlich hat zwar in Bezug auf Isomorphismus die Basen von 1 Atom Sauerstoff in zwei Klassen getheilt, und zählt zu der einen Klasse Kalkerde, Bittererde, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Kupferoxyd und zu der andern Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd. Der Kalk verbindet aber beide Klassen, indem er als kohlensaurer Kalk *dimorph* krystallisirt und im Kalkspathe rhomboëdrisch, wie die Carbonate der ersten Klasse, im Arragonit aber rhombisch, wie die der zweiten erscheint. Durch den Scheelit steht er ebenfalls mit der zweiten Klasse in Verbindung.

Es findet sich in der Krystallreihe des Scheelits eine Quadratpyramide mit dem Randkantenwinkel von 73° 8', bei *Naumann* $\frac{1}{2}$ *P* *). Sie ist dieselbe wie $\frac{1}{3}$ *P* des molybdänsauren Bleioxyds, wenn man für letzteres als Stammform die Pyramide mit 131° 35' Randkantenwinkel wählt. Man kann daher die Formen des Scheelits auf dieselbe Stammform berechnen, wie die des molybdänsauren und wolframsauren Bleioxyds und erhält so für die Quadratpyramiden folgende Reihe:

---

*) *Lehrbuch der Mineralogie.*

Randkantenwinkel.			Vorkommen beim	Zeichen nach *Naumann*
1)	P	131° 35′	Molybdänsauren Bleioxyd ...	P
			Wolframsauren Bleioxyd *) .	P
2)	2P	154° 37′	Wolframsauren Bleioxyd ...	2P
3)	$\frac{2}{3}$P	112° 1$\frac{1}{2}$′	Scheelit	P
4)	$\frac{1}{3}$P	73° 7′	Molybdänsauren Bleioxyd ...	$\frac{1}{3}$P
			Scheelit	$\frac{1}{2}$P
5)	$\frac{1}{8}$P nahe	33° 3′	Scheelit	$\frac{1}{5}$P
6)	$\frac{3}{4}$P ∞ ...	129° 1′	Scheelit	2P ∞
7)	$\frac{2}{3}$P ∞ ...	92° 43′	Molybdänsauren Bleioxyd ...	$\frac{2}{3}$P ∞
8)	$\frac{1}{2}$P ∞ ...	76° 22′	Molybdänsauren Bleioxyd ...	$\frac{1}{2}$P ∞
9)	[illegible] ∞ ...	69° 56′	Scheelit	$\frac{2}{3}$P ∞
10)	P ∞ ...	115° 7′	Molybdänsauren Bleioxyd ...	P ∞

Zu den isomorphen, aber verschieden zusammengesetzten Mineralien dieses Systems gehören folgende:

1.

Mejonit und *Wernerit*. — Diese Mineralien hat man zwar eine Zeit lang für gleich zusammengesetzt gehalten, sie sind es aber wahrscheinlich nicht. Der Mejonit erhält die Formel $C\,Si + 2\,A\,Si$, der Wernerit vielleicht $\left.\begin{matrix}C\\Na\end{matrix}\right\}Si^2 + 2\,A\,Si$. Die Mischung des letztern ist schwer zu bestimmen, weil der von *Hartwall* und *Hedberg* angegebene Gehalt von 4,39 bis 4,80 p. C. Kohlensäure die Berechnung etwas unsicher macht. Beide Mineralien haben dieselbe Stammform von 63° 48′ Randkantenwinkel, deren Axenlänge = 0,44. Als Mineralspecien müssen sie jedenfalls geschieden werden, da der Mejonit mit der Salzsäure gelatinirt, der Wernerit aber ohne zu gelatiniren zersetzt wird. Von gleicher Zusammensetzung mit dem Mejonit ist der Kalkepidot, welcher aber klinorhombisch krystallisirt. Wir haben also hier wieder eine dimorphe Mischung. Nach starkem Glühen, oder nach dem Schmelzen, gelatinirt der Kalkepidot wie der Mejonit, und vielleicht liessen sich durch gehöriges Schmelzen von diesem Minerale Krystalle von Mejonit erhalten **).

---

*) Die Messungen geben 131° 30′.

**) Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass ich durch Schmelzen des Melanits ganz ähnlich gestreifte Oktaëder erhielt, wie *Klaproth* durch Schmelzen des Vesuvians (Vgl. Hft. 5. u. 6. S. 291 des laufenden Jahrgangs vorliegender Zeitschrift.)

2.

Kupferkies und *Braunit.* — Die chemische Formel des erstern ist $\overset{\prime}{Cu}\,\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$, die des Braunits $\ddot{Mn}$. Beide haben dieselbe Stammform mit dem Randkantenwinkel von 108° 40′ *), bei beiden findet sich die Pyramide 2 *P*.

3.

Apophyllit und *Anatas.* — Die Formel des Apophyllits ist $K\,Si^6 + 8\,C\,Si^3 + 16\,Aq$, der Anatas ist $\ddot{Ti}$. Als die Stammform des Apophyllits nimmt man gewöhnlich die Quadratpyramide an, deren Randkantenwinkel 121° 0′ misst. Ganz dieselbe Pyramide findet sich beim Anatas, wo sie in Beziehung auf die zur Stammform gewählte Pyramide von 136° 24′ Randkantenwinkel als *P*∞ erscheint. Es lassen sich daher die Krystalle des Anatas unmittelbar aus der Stammform des Apophyllits ableiten und die Quadratpyramiden von beiden bilden folgende Reihe:

	Randkantenwinkel.	Vorkommen beim	Zeichen nach *Naumann*
1) P	121° 0′	Apophyllit	P
		Anatas	P∞
2) 2P	148° 24′	Anatas	2P∞
3) $\frac{1}{3}$P	61° 2′	Apophyllit	$\frac{1}{3}$P
4) $\frac{1}{5}$P	38° 56′	Apophyllit	$\frac{1}{5}$P
		Anatas **)	$\frac{1}{5}$P∞
5) 2P∞	136° 24′	Anatas	P
6) $\frac{1}{2}$P∞	64° 0′	Apophyllit	$\frac{1}{2}$P∞
7) $\frac{2}{5}$P∞	53° 8′	Anatas	$\frac{1}{5}$P
8) $\frac{2}{7}$P∞	39° 18′	Anatas	$\frac{1}{7}$P
9) $\frac{1}{5}$P∞	28° 4′	Aphophyllit	$\frac{1}{5}$P∞

Es ist auffallend, dass, während der Anatas mit dem in der Mischung so weit entfernten Apophyllit isomorph ist, der chemisch mit ihm identische Rutil Formen besitzt, welche nicht in seine Krystallreihe passen, oder nur schwierig eingeschoben werden können. Der Rutil steht in seiner Krystallisation dem Zirkon viel näher als dem Anatas.

---

*) Beim Braunit (brachytypen Manganerz) nach den Messungen von *Haidinger* 108° 39′.

**) Bei *Naumann* wird der Winkel zu 39° 16′ angegeben. Er ist aber aus dem Zeichen $\frac{1}{5}$P∞ für die Stammform von 136° 24′ berechnet nur 38° 55′ 36″.

Wollte man im quadratischen Systeme den Isomorphismus so weit ausdehnen, wie man es im rhomboëdrischen mit den Carbonaten des Kalkes, der Bittererde, des Eisenoxyduls u. s. w. gethan hat, so dass noch Differenzen von $2\frac{1}{2}^{\circ}$ vernachlässigt würden: so liessen sich wohl alle Species in wenige Gruppen vereinigen, welche von gleicher Stammform ableitbar wären.

In die Reihe des molybdänsauren Bleioxyds kämen dann, um ein Beispiel anzuführen, ausser dem wolframsauren Bleioxyd und Scheelit noch folgende:

1) *Kupferkies.* Die Pyramide $\frac{1}{2}P$ mit dem Winkel von 69° 44′, gleich gesetzt der Pyramide $\frac{4}{9}P$ des molybdänsauren Bleioxyds, welche am Scheelit vorkommt und den Winkel von 69° 56′ hat.

2) *Braunit*, als isomorph mit Kupferkies.

3) *Tellurblei* (*Blättererz*), da die Pyramide von 140° gleich zu setzen wäre $2P$ des Kupferkieses mit 140° 32′.

4) *Hornblei*, dessen Pyramide von 90° $=P\infty$ des Kupferkieses mit 89° 9′.

5) *Vesuvian*, dessen Stammform von 74° $10\frac{1}{2}$′ gleich gesetzt $\frac{1}{3}P$ des molybdänsauren Bleioxyds mit 73° 7′.

6) *Uranit*, da die Pyramide von 143° 2′ $=4P$ des Vesuvians mit 143° 24′.

7) *Mellit* oder Honigstein, dessen Pyramide von 93° 6′ $=\frac{2}{3}P\infty$ des molybdänsauren Bleioxyds mit 92° 43′.

In die Gruppe des Anatas und Apophyllits kämen dann auch Rutil, Zirkon, Chlormerkur u. s. w.

Ich komme zum *rhomboëdrischen* System. Als isomorph sind bekanntlich angenommen die Carbonate des Kalkes, der Bittererde, des Eisenoxyduls, Manganoxyduls und Zinkoxyds, welche von analoger Zusammensetzung sind. Eine zweite Gruppe bilden die ebenfalls analog zusammengesetzten Mineralien: Korund, Rotheisenerz, Ilmenit, Titaneisen von Arendal, und nach *Mitscherlich* auch Manganoxyd $\ddot{\text{M}}\text{n}$. Hier stossen wir auf eine sonderbare Abweichung. Das in der Natur vorkommende $\ddot{\text{M}}\text{n}$ oder der Braunit krystallisirt nicht rhomboëdrisch, son-

dern wie oben angegeben, in Quadratpyramiden. Giebt es dimorphes $\dddot{Mn}$? *)

Eine andere Gruppe bilden die analog zusammengesetzten Antimon- und Arsensilberblenden, $\acute{A}g^3 \, \acute{\acute{\acute{A}}}s$ und $\acute{A}g^3 \, \acute{\acute{\acute{S}}}b$.

Während aber alle diese Mineralien von analoger Zusammensetzung in ihren Abmessungen beinahe niemals vollkommen übereinstimmen, sondern häufig Differenzen von 1° — 2° und selbst über 2½° zeigen: finden sich *ganz verschieden zusammengesetzte*, welche so gleiche Formen besitzen, dass der Unterschied oft nur wenige Minuten beträgt, welche man also wirklich isomorph nennen kann. Von dieser Art sind folgende:

1. Kalkspath $\dot{C}a\,\ddot{C}$.
2. Rotheisenerz $\ddot{F}e$.
3. Ilmenit und Titaneisen von Arendal $\dot{F}e\,\ddot{T}i + x\,\ddot{F}e$.
4. Crichtonit.
5. Kibdelophan (Titaneisen von Gastein) $f\,Ti^3$.
6. Korund $\dot{A}l$.
7. Kupferglimmer $\dot{C}u^8\,\dddot{A}\,5 + 12\,\dot{H}$.

Das Rhomboëder des Kalkspaths — ⅝ R mit dem Scheitelkantenwinkel von 115° 6′ findet sich in der Krystallreihe des Rotheisenerzes, wo es, auf die gewöhnlich angenommene Stammform desselben berechnet, das Zeichen — ½ R bekommt. Die Formen des Ilmenits, Titaneisens von Arendal, Crichtonits, Kibdelophans und Korunds sind entweder mit der Stammform des Rotheisenerzes isomorph oder lassen sich sehr einfach daraus ableiten.

Der Kupferglimmer hat ein Rhomboëder von 68° 41′. Es ist dasselbe, wie das Rhomboëder —2 R des Rotheisenerzes mit 68° 42′.

Berechnet man die Rhomboëder dieser Mineralien auf die Stammform des Kalkspaths von 105° 5′, so erhalten die Coëfficienten im Durchschnitte so einfache Werthe, als man sie bei zahlreichen Formen einer Krystallreihe nur immer finden kann.

*) $\ddot{F}e$ scheint auch dimorph zu krystallisiren, als sogenanntes Rotheisenerz rhomboëdrisch, als Martit tesseral.

Es ergiebt sich:

	Scheitelkantenwinkel.	Vorkommen beim	Zeichen nach *Naumann*
1)	$\frac{1}{4}$R .... 156° 2′	Kalkspath	$\frac{1}{4}$R
2)	$\frac{2}{5}$R .... 142° 56′	Rotheisenerz	$\frac{1}{4}$R
3)	— $\frac{1}{2}$R .... 134° 57′	Kalkspath	— $\frac{1}{2}$R
4)	— $\frac{4}{5}$R .... 115° 6′ *) ..	Kalkspath	— $\frac{4}{5}$R
		Rotheisenerz	— $\frac{1}{2}$R
5)	R .... 105° 5′	Kalkspath	R
6)	— $\frac{5}{4}$R .... 95° 28′	Kalkspath	— $\frac{5}{4}$R
7)	— $\frac{3}{2}$R .... 88° 18′	Kalkspath	— $\frac{3}{2}$R
8)	$\frac{8}{5}$R .... 85° 58′	Rotheisenerz	R
		Ilmenit	R
		Kibdelophan	R
		Korund	R
9)	— 2R .... 78° 51′	Kalkspath	— 2R
10)	— $\frac{16}{5}$R (3R?) 68° 42′	Rotheisenerz	— 2R
		Kupferglimmer	R
		Korund	— 2R
11)	4R .... 65° 50′	Kalkspath	4R
12)	8R .... 61° 29′	Crichtonit	5R
13)	— 14R .... 60° 31′	Kalkspath	— 14R

Will man den Isomorphismus innerhalb der Differenz von 2° gelten lassen, so kann man an diese Reihe fast alle rhomboëdrischen Mineralien anschliessen. Von sehr ähnlicher Stammform erscheinen auch Zinkspath und Arsensilberblende mit 107° 40′ und 107° 36′. Die hexagonalen Pyramiden verschiedener Mischungen zeigen ähnliche Reihen, wenn man Unterschiede, die nicht $1\frac{1}{2}$° übersteigen, vernachlässigt. Die Reihen des Quarzes und Korunds kommen durch den Smaragd in Verbindung mit den Reihen des Apatits und Pyromorphits. Der Magnetkies und Chlorit haben beide Pyramiden mit dem Randkantenwinkel von 120°.

Aus diesen Bemerkungen geht mit Bestimmtheit hervor, dass bei monoaxen Mineralien ganz verschieden zusammengesetzte Mischungen nicht nur sehr ähnliche, son-

*) Das Tellur hat einen Winkel von 115° 12′, und mit diesem betrachtet man auch gewöhnlich Arsenik und Antimon als isomorph.

dern selbst vollkommen gleiche Formen zeigen; und wollte man berücksichtigen, dass in dieser Krystallklasse kleine Unterschiede der Abmessungen sehr oft für wesentlich gehalten werden können und dürfen, wo dieses im tesseralen Systeme nicht Statt finden kann: so möchte man fast glauben, dass zunächst im quadratischen und rhomboëdrischen System eine ähnliche relative Formengemeinschaft bestehe, wie im tesseralen System.

Die Meinung, dass jede eigenthümliche Species der nicht analog zusammengesetzten Mineralien ihre eigenthümliche Stammform besitze, ist nicht mehr haltbar, und der Schluss, dass analog zusammengesetzte Mineralien isomorph oder homöomorph sind, darf nicht so umgekehrt werden, dass bei monoaxen Systemen isomorphe oder homöomorphe Krystallisation auch gleiche oder gleichmässige chemische Zusammensetzung verrathe.

Uebrigens gestattet der Formenreichthum dieser Systeme ausgedehntere und mehr gesonderte Krystallreihen, als sie im tesseralen Systeme vorkommen, und desshalb ist die Charakteristik der Species durch die Krystallisation viel weniger beschränkt, als im tesseralen System.

In den übrigen Krystallsystemen, welche nicht durch zwei, sondern durch drei und vier Dimensionen bestimmt sind, lassen sich ähnliche Fälle von Isomorphismus verschiedenartiger Mischungen nachweisen. Ich erinnere nur an die Carbonate und Sulphate des Baryts, Strontians und Bleioxyds, an die relativ ähnlichen Formen von Kupferglanz, Salpeter und Cordierit, von Manganit und Prehnit, von Antimonglanz und Bittersalz, schwefelsaurem Kali und Mascagnin; ferner an den Achmit und Augit, Amphibol und Augit, Tinkal und Augit, Eisenvitriol und Botryogen, und den neuerlich von *Brooke* bemerkten Isomorphismus von Euklas und einem Minerale, welches er Zoisit nennt.

Doch sind diese Fälle im Ganzen seltener, was zum Theile seinen Grund darin haben kann, dass zur Bestimmung einer Form hier wenigstens *zwei* Beobachtungen nöthig sind, wo in dem quadratischen und rhomboëdrischen

Systeme meistens schon *eine* ausreicht, und dass also das Feld, Unterschiede zu finden, weit grösser ist. Uebrigens bin ich weit entfernt, aus einzelnen Beobachtungen einen Umsturz bisher geltender Ansichten versuchen zu wollen, und empfehle nur ähnliche Beobachtungen der Aufmerksamkeit der Mineralogen und Krystallographen.

---

2. *Vermischte chemische, mineralogische und krystallographische Bemerkungen,*

vom

Prof. *Fr. von Kobell.*

(Fortsetzung von S. 297—300.)

III.

Disphenoëder der Kupferlasur.

Ich habe in einem Aufsatz über die krystallographische Bezeichnung der Formen des klinorhombischen Systems *) auf eine Gestalt aufmerksam gemacht, welche ich *Disphenoëder* genannt habe, und welche aus der Combination irgend eines verticalen Prismas ∞Hn mit einem geneigten $\overset{\infty}{H}n$ oder $m\overset{\infty}{H}n$ entsteht, wenn der Werth von n bei beiden der nämliche ist. Diese Form kann man mit D bezeichnen und erhält so aus

∞H und $\overset{\infty}{H}$ . . . . D

∞H und $m\overset{\infty}{H}$ . . . . mD

∞Hn und $\overset{\infty}{H}n$ . . . . Dn

∞Hn und $m\overset{\infty}{H}n$ . . . . mDn

Die Möglichkeit dieser Form in der Natur habe ich am Augit dargethan, wo die Flächen *k* an der von *Hauy* beobachteten Varietät *Pyroxène octovigesimal* das Zeichen $6\overset{\infty}{H}3$ erhalten, und in Combination mit dem ebenfalls beobachteten verticalen Prisma $\infty H3$ (die Flächen *f* bei *Hauy*) ein Disphenoëder, nämlich $6D3$, geben würden.

Neuerlich habe ich aus der verdienstvollen Arbeit von

---

*) *Poggendorff's* Annalen B. XX. St. 3. S. 401.

Zippe über die Krystallgestalten der Kupferlasur*) ersehen, dass auch hier solche Disphenoëder vorkommen.

Wählt man nämlich, der von ihm angenommenen Stellung der Krystalle folgend, als Stammform das aus den Flächen P und v constituirte Hendyoëder H, so ist:

$$a : b : c = 0{,}4410 : 0{,}5684.$$

In Beziehung auf diese Form sind die beobachteten Disphenoëder folgende:

	Flächen
1) 5D5	t, q
2) 3D3	u, l
3) 2D2	x, f
4) (2D) oder ($\frac{9}{4}$D)	c, P

Es sind nämlich die Flächen t mit dem Winkel von 143° 31′ zu bezeichnen mit $5\overset{\infty}{H}5$, die Flächen des verticalen Prismas q mit dem Winkel von 141° 16′ sind $\infty H\,5$, die Combination beider ist also $5\,D\,5$.

Ferner sind die Flächen u mit dem Winkel von 127° 39′ $= 3\overset{\infty}{H}3$, und die Flächen des verticalen Prismas l mit 119° 15′ $= \infty H3$, ihre Combination also $3\,D\,3$. Diese Flächen sind zugleich vorkommend an Krystallen von *Chessy* beobachtet worden.

Die Flächen x mit 116° 7′ sind nahezu $2\overset{\infty}{H}2$, das Prisma f mit 97° 22′ $= \infty H2$, ihre Combination also $= 2\,D\,2$. Ebenfalls an Krystallen von *Chessy* miteinander vorkommend.

Die Flächen c auf der Rückseite mit 79° 51′ sind sehr nahe $(2\overset{\infty}{H})$ (oder $\frac{9}{4}\overset{\infty}{H}$), und da die Flächen P mit 59° 14′ $= \infty H$, so geben beide $(2\,D)$ oder $(\frac{9}{4}\,D)$. Sie kommen ebenfalls zusammen an Krystallen von *Chessy* vor.

Es finden sich demnach unter den augitartigen Flächenpaaren der Kupferlasur für alle beobachteten verticalen Prismen solche, welche mit diesen zu Disphenoëdern zusammentreten können, und daher mit ihnen horizontale Combinationskanten bilden, wenn man anders für die Werthe von n keine ungewöhnlichen Grössen setzen will.

*) *Abhandl. der königl. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften.* 1830. — *Poggendorff's* Annalen XXII. St. 3. S. 393.

IV.

Einaxiger Glimmer vom Greiner im Zillerthale.

Ich habe vor einiger Zeit ein blätteriges Mineral vom Greiner, welches ich für Chlorit hielt, im polarisirten Licht untersucht und als einaxig erkannt. Dieses Mineral hat sich aber nach einer nähern Untersuchung als *einaxiger Glimmer* erwiesen. Mit Schwefelsäure zersetzt gab es nämlich 42,86 p. C. Kieselerde und vor dem Gebläs ausgeglüht verlor es nur 3,6 p. C. an Gewicht. Dieser Glimmer, welcher in ziemlich grossblätterigen Massen vorkommt, hat eine lauchgrüne, in dünnen Blättern dem Smaragdgrünen sich nähernde Farbe, und zeigt eine eigenthümliche Verschiedenheit von anderen Varietäten, indem er nur eine geringe Elasticität besitzt und in dieser Hinsicht, so wie in dem zähen Zusammenhalten der Blätter, dem krystallisirten Chlorit sehr nahe kommt. Merkwürdig ist übrigens sein Vorkommen in wirklichem schuppigen Chlorit, welcher vor dem Gebläse 12 p. C. an Gewicht verliert.

V.

Verhalten des Apatits im polarisirten Lichte.

Marx *) untersuchte kürzlich einen Apatit von Ehrenfriedersdorf im polarisirten Licht und fand kein dem Quarz analoges Verhalten, welches aus dem Auftreten von hemiëdrischen dihexagonalen Pyramiden zu vermuthen war. Ich habe schon früher **) den sogenannten Spargelstein vom Greiner hierauf untersucht und gefunden, dass er das nämliche Bild zeigt, wie der einaxige Glimmer. Seitdem fand ich dasselbe Verhalten auch noch bei zwei anderen Varietäten, wovon die eine ebenfalls vom Greiner, die andere aber vom Gotthard ist, an welcher letztern die Flächen der hemiëdrischen Gestalten deutlich vorkommen.

(Fortsetzung folgt.)

*) S. dieses Jahrb. 1831. H. 6. S. 258.

**) S. meine *Charakteristik der Mineralien* 1. Abthl. S. 111.

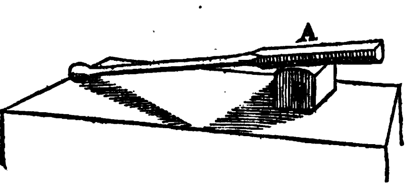
Ankündigung neuer merkwürdiger Entdeckungen.

1. *Notiz über gewisse Schwingungen erhitzter Metalle* *).

Vor ungefähr einem Jahre hat Herr *Arthur Trevellyan* der Edinburgher Royal Society eine Nachricht über von Schwingungen begleitete Töne mitgetheilt, welche von demselben beim Erkühlen einiger mit Blei in Berührung gesetzter erhitzter Metalle beobachtet worden waren. Diese Thatsache ist Herrn *Trevellyan* bereits seit Februar 1829 bekannt gewesen, obwohl er dieselbe weder veröffentlicht, noch, bis kurz vor der bezeichneten Mittheilung, versucht hat, diesen Gegenstand genauer zu analysiren. In Folge dessen theilte er seine Versuche Herrn *Faraday* mit, der vor ungefähr sechs Monaten in der Royal Institution eine Vorlesung darüber gehalten hat, wovon seitdem ein kurzer Auszug publicirt worden; aber mit Ausnahme einer Notiz von einigen wenigen Versuchen des Professors *Leslie* ist noch keine Nachricht von ferneren Untersuchungen zur Oeffentlichkeit gelangt.

Der Gegenstand scheint jedoch interessant genug, die Forschungen derer anzuregen, welche fähig seyn dürften, irgend eine, streng auf Versuche gestützte, Ansicht über die wahre Ursache dieser Erscheinung zu begründen, was bis jetzt kaum noch versucht worden ist. Wir legen desshalb die von Herrn *Trevellyan* beobachtete Erscheinung, über deren Feststellung hinaus seine Versuche sich nicht weit erstreckt zu haben scheinen, hier blos in Form der Ankündigung einer interessanten Thatsache vor.

Wenn ein Stab von Eisen oder Kupfer, wie *A* in der beigedruckten Figur, dessen untere Fläche mit einer platten Schneide versehen ist, von welcher



zu beiden Seiten die Flächen unter einem stumpfen Winkel aufwärts steigen, nachdem er einer mässigen Hitze unterworfen wor-

*) Aus *Brewster's Edinb. Journ. of Sc.* N. S. Jan. 1832. S. 141.

den, auf ein Stück Blei *B* gelegt und, wie in der Figur dargestellt ist, geneigt wird: so beginnt auf der Stelle eine Schwingung in rechtwinklicher Richtung auf die Axe des Stabes, während deren Dauer der Stab abwechselnd auf jede der beiden, durch die Schneide gebildeten, Kanten sich wiegt und in Folge der Veränderung seines Schwerpunctes wieder zurückfällt. Diese Schwingung dauert so lange fort, bis die Temperaturen des Stabes und der Bleimasse völlig oder doch beinahe ganz sich ausgeglichen haben.

Wenn die Oberflächen des Stabes und der Bleimasse beide eben sind, so ist der durch die successiven Anschläge hervorgebrachte Klang kein musicalischer Ton; wenn indess auf der einen oder andern dieser Flächen ein Einschnitt oder eine Rinne vorhanden, so erhebt er sich am Ende zu einer hörbaren Note, und in einigen Fällen sind die Schwingungen schnell genug, um einen sehr hohen Ton hervorzubringen, was auch durch gelindes Andrücken des Stabes auf die Bleimasse bewirkt werden kann. *Faraday* hat zuerst genau die Natur dieser Töne ausgemittelt, welche *Trevellyan* noch einem hypothetischen, durch die Rinne hindurchziehenden Luftstrome zuzuschreiben scheint, dessen Vorhandenseyn er annimmt, der aber, auch angenommen, sein Daseyn sey wirklich nachgewiesen, durchaus keinen Einfluss auf die Hervorbringung dieser Töne haben kann, wovon man sich durch die einfachsten Versuche zu überzeugen im Stande ist.

Diese Erscheinungen beschränken sich nicht blos auf Eisen und Kupfer, als heisse Metalle, oder auf Blei, als kalte Metallmasse angewandt. Zink, Messing und andere Metalle können für die ersteren substituirt werden, und Zinn, anstatt des letztern angewandt, entspricht dem Zweck ebenfalls sehr gut. Heisses Silber schwingt auf kaltem Eisen. Nach *Faraday* ist diese Thatsache den Silberarbeitern längst bekannt gewesen. Die Form der Stäbe ist von geringem Einfluss, vorausgetzt, dass nur zwei distincte Puncte vorhanden, zwischen welchen die Schwingung Statt finden kann, oder welche die Rolle der, die Schärfe von *Trevellyan's* Stabe begrenzenden Kanten übernehmen. Herr *Robison* zu Edinburgh erhielt im hohen Grade reine, musicalische Töne, indem er auf kaltes Blei ein heisses Schüreisen, eine Kutschfeder und einen Silberlöffel legte.

Wenn wir hinzufügen, dass ein kalter *Stab* von Blei auf einem erhitzten *Block* eines harten Metalls schwingt, und dass diese Schwingungen in keinem Fall in befriedigender Weise wahrgenommen wurden, ausser bei Anwendung von metallischen Substanzen, so werden wir so ziemlich Alles zusammengestellt haben, was sich aus *Trevellyan's* Versuchen entnehmen lässt.

Professor *Leslie* machte früherhin einige Versuche über diesen Gegenstand, und fand, dass die Schwingungen in dem

entleerten Recipienten einer Luftpumpe fortdauerten. Er nahm zur Erklärung dieser Erscheinung an, dass der Impuls zu jeder Schwingung durch die Ausdehnung des kalten Metalles, während der vorübergehenden Berührung mit dem heissen, gegeben werde; aber er ist auf keine genauere Prüfung der merklichen Wirkungsunterschiede, welche verschiedene Metalle darbieten, eingegangen. Seine Ansichten sind von Herrn *Trevellyan* und späterhin mit geringen Modificationen, auch von *Faraday* angenommen worden; beide haben versucht, diese Ansichten mit den beobachteten Erscheinungen in Einklang zu bringen, mit welchem Erfolge diess geschehen, wollen wir indess gegenwärtig nicht untersuchen, indem wir eine zu vorzeitige Discussion der theoretischen Grundlagen des Problems zu vermeiden wünschen.

Zusatz des Herausgebers.

Der Herausgeber hoffte der vorstehenden, von Dr. *Brewster* herrührenden, Notiz über eine der interessantesten Entdeckungen der neuesten Zeit, wie es scheint, welche das überraschende, vom berühmten Entdecker des Thermomagnetismus, unserem verewigten *Seebeck*, längst beobachtete Tönen gewisser thermomagnetischer Combinationen aufzuklären verspricht, und sehr wahrscheinlich von einem umfassendern, mehr in die Tiefen der Natur elektrischer Erscheinungen einführenden Standpunct aufgefasst werden muss, als bisher von den bezeichneten englischen Physikern geschehen, noch einige neue, die wahre Natur dieser merkwürdigen Erscheinung in ein helleres Licht setzende, Versuche achtbarer deutscher Physiker anreihen zu können; indess zog er endlich vor, diese kurze Notiz nicht länger mehr vorzuenthalten, indem er zugleich den Wunsch ausspricht, dass die Physiker unseres Vaterlandes diese Erscheinung ihrer Aufmerksamkeit würdigen und durch gründliche Untersuchungen zur Lösung dieses interessanten Problems nach Kräften beitragen möchten. Die Vergleichung zu erleichtern, schien es auch nichts weniger als überflüssig, den oben bezeichneten kurzen Auszug von *Faraday's* Abhandlung über denselben Gegenstand nachträglich hier anzureihen, den wir aus den Protocollen der Royal Institution von Grossbritannien (*Journal of the Royal Institution* No. IV. Aug. 1881. S. 119 ff.) entlehnen.

„Den 29sten April. — Herr *Faraday* über *Herrn Trevellyan's neue Versuche über die Tonerzeugung während der Leitung von Wärme.*"

„Herr *Trevellyan* hat bemerkt, dass wenn ein erhitztes Schüreisen auf einen Tisch gelegt wird, so dass der Knopf des-

selben auf der Platte ruht, der heisse Theil aber auf einem dazwischen geschobenen Block von kaltem Blei, häufig regelmässige musicalische Töne hervorgebracht werden. Bei Ausdehnung seiner Versuche, fand er, dass zum heissen Metall eine bessere Form als die des Schüreisens angewandt werden könne; ein Stück Messing von ungefähr 4 Zoll Länge, $1\frac{1}{4}$ Z. Breite und $\frac{1}{2}$ Z. Dicke, muss mit einer Rinne von $\frac{1}{8}$ Zoll Weite in Mitten einer der breiten Flächen versehen, und diese Fläche von beiden Enden der Rinne an zu jeder Seite in einem stumpfen Winkel aufwärts steigen. Wird dieser Stab nun mit abwärts gerichteter Rinne auf einen Tisch gelegt und angestossen, so wiegt er sich hin und her, und hat die rechte, für den Versuch geeigneteste Beschaffenheit. Zweckmässig ist es, einen Messingdraht, der am freien Ende mit einem Knopfe versehen, so an den Messingstab oder Wieger (*rocker*) zu befestigen, dass er zugleich zu dessen Verlängerung und Axe dient (vgl. die Figur oben S. 421.); diess macht die ganze Einrichtung sicher und regelmässig in seiner Wirkung. Wenn ein solches Metallstück anstatt des Schüreisens angewandt wird, so werden beinahe jederzeit musicalische Töne hervorgebracht. Die Oberfläche des Bleis, auf welchem der Metallstab ruht, muss rein seyn."

„Die eigenthümlichen Wirkungen, welche in diesen Versuchen zum Vorscheine kommen, beruhen auf isochronischen Schwingungen des Wiegers. Wenn diese Schwingungen, durch Beschwerung des Wiegers, verlangsamt werden, so werden sie sichtbar; wenn sie aber mit hinreichender Schnelligkeit erfolgen, so erzeugen sie als nothwendiges Resultat einen musicalischen Ton von grösserer oder geringerer Höhe, je nachdem die Schwingungen oder Drehungen mehr oder minder zahlreich sind. Oft geschieht es, dass andere, fremdartige Töne, als solche, welche vom Klingen des Metalles, von Erzitterung des Tisches, oder von Unterabtheilungen des ganzen schwingenden Systems abhangen, dem reinen, blos durch die Stösse des Wiegers hervorgebrachten Tone sich beimengen; diese wurden nach ihrer Bedeutung gewürdigt und erklärt, und eine Methode wurde gezeigt, wie die ersteren vom letztern leicht unterschieden werden können. Diese Methode besteht darin, dass man mit einem kleinen Stab oder einem zugespitzten Metallstifte senkrecht auf den Rücken des Wiegers, genau über der Rinne, drückt, wodurch die Schnelligkeit der Schwingungen vergrössert, ihre Regelmässigkeit aber nicht gestört wird; die Höhe des ächten, durch die Schläge des Wiegers erzeugten, Tones steigt dadurch augenblicklich, und man kann denselben bisweilen nach Gefallen eine ganze Octave oder mehr durchlaufen lassen, indem er wieder fällt, wenn der Druck aufgehoben wird."

„Da der Ton augenscheinlich von den schnellen Stössen

des Wiegers abhängt, so bestand die einzige Schwierigkeit darin, die wahre Ursache der dieselben unterhaltenden Kraft zu enthüllen, durch welche der Wieger fortwährend in Bewegung erhalten wird, so lange nur ein etwas bedeutender Temperaturunterschied zwischen diesem und dem darunter liegenden Bleiblocke Statt findet. *Faraday* bezog die Grundursache dieser Erscheinung auf die ursprüngliche Ausdehnung und Zusammenziehung, was bereits vom Professor *Leslie* und Herrn *Trevellyan* im Allgemeinen geschehen war; aber er gab zugleich eine ins Einzelne gehende Darstellung der Weise, in welcher, seinen Ansichten nach, diese Wirkung durch eine solche Ausdehnung und Zusammenziehung hervorgebracht werden könne. Wenn der erhitzte Wieger auf einer horizontalen Schneide von Blei ruht, so berührt er dasselbe an zwei Puncten, welche ebenfalls erhitzt und daher ausgedehnt, zwei Hügel bilden; sobald der Wieger auf einer Seite sich erhebt, wird der seines Contactes entledigte Punct augenblicklich durch die benachbarten Theile der Bleimasse wieder abgekühlt; die Ausdehnung lässt nach und der Hügel fällt wieder zusammen. Wenn der Wieger daher freie Beweglichkeit hat, so fällt dessen erhobene Seite durch einen grössern Raum herab, als der war, durch den hindurch er emporgestiegen, und mithin bis zu einem niedrigern Niveau, als die andere Seite; in Folge dessen erhält der Wieger ein Moment, welches den Mittelpunct seiner Schwere über den Punct hinausrückt, in welchen er eintreffen würde, wenn die Höhen der Unterstützungspuncte keine Veränderung erlitten hätten. Dieser Kraftzuwachs ist es, welcher als eine, die Bewegung unterhaltende, Kraft wirkt; sie kehrt zweimal bei jeder Schwingung wieder, nämlich einmal auf jeder Seite. Die Kraft wird gewonnen durch den ganzen Wieger, indem derselbe wirklich erhoben wird durch den Punct, von welchen er gerade unterstützt wurde, und kommt zur Wirkung durch die herabsinkende Seite des Wiegers, indem diese einen grössern Raum zu durchfallen hat, als der durch die blose Kraft seines Momentes, während der vorgängigen Erhebung durchwanderte Raum. Eine artige Folge dieser Thätigkeit ist: dass die Kraft, welche den Wieger wirklich hebt, auf der einen Seite des Schwerpunctes befindlich ist, während die steigende Seite des Wiegers selbst auf der andern Seite sich befindet."

„Diess ist aber nicht die einzige die Bewegung unterhaltende Ursach oder mechanische Kraft, welche durch die abwechselnde Ausdehnung und Zusammenziehung des Bleis erzeugt wird. Wenn die verticale Richtung der Kräfte einmal unberücksichtigt gelassen wird und dann die beiden Unterstützungspuncte untersucht werden: so wird man finden, dass, während der Wieger in Ruhe ist, beide Puncte (sammt den benachbarten Theilen), indem sie erhitzt werden, sich ausdehnen und die Bleitheile zur Seite zusammendrücken, bis die Spannung dieser letzteren ihrer eigenen gleich ist. Wenn eine Seite des Wiegers emporgestiegen ist, so erkühlt der Punct, auf welchem dieselbe ruhte, augenblicklich und zieht sich daher zusammen; da die angrenzenden Theile aber ihre Spannung behalten, so bewegen sie sich nach dem in der Zusammenziehung begriffenen Puncte hin, und der andere Unterstützungspunct folgt der Bewegung der übrigen Theile. Wenn der Wieger bei seiner Schwingung zurückkehrt, so erhitzt er den ersten Unterstützungspunct von Neuem und dieser dehnt sich wiederholt aus, während der zweite, nunmehr ausser Contact, erkühlt und sich zusammenzieht, und der erste Punct daher sich gegen den zweiten hinbe-

wegt. Eine nothwendige Folge dieser wechselseitigen Beziehung jener Puncte zu einander ist, dass der eine, in der Erhitzung begriffene, fortwährend gegen den andern, in der Abkühlung begriffenen, sich hin bewegt, und folglich in der Richtung einer vom Schwerpunct ausgehenden Senkrechten; da er aber zu gleicher Zeit der Stützpunct des Wiegers ist, so wird dieser Punct durch einen unwiderstehlichen Impuls in der Richtung einer Linie vom Schwerpuncte zur Erde abwärts und *gegen dieselbe* hingetrieben, während der Schwerpunct des Wiegers in demselben Augenblicke, durch das Moment des letztern, in entgegengesetzter Richtung fortrückt. Daraus entspringt eine sehr einfache die Bewegung unterhaltende Kraft, welche, so lange der Wieger zu schwingen fortfährt, ausreicht, den Verlust von Kraft in jeder halben Schwingung zu compensiren, welcher eintreten würde, wenn Wieger und Blei von gleicher Temperatur wären. Herr *Faraday* erläuterte die unterhaltende Kraft dieser Seitenbewegung der Unterstützungspuncte, indem er einen Wieger auf ein Stück Blei, und letzteres wiederum auf ein Brett legte. Eine Zuckerzange wurde mit ihrer Biegung dicht gegen die Kante des Brettes angedrückt, so dass eine von der Zuckerzange bis zum Wieger gezogene Linie perpendiculär auf der Axe des letztern stand. Wenn man nun die Blätter der Zuckerzange in ähnlicher Weise in Schwingung versetzte, wie eine Stimmgabel, so theilten sie dem Brette longitudinale Schwingungen von gleicher Dauer und Zahl mit, und durch dieses dem Blei und den Unterstützungspuncten des Wiegers, welcher letztere selbst augenblicklich eine, mit den Schwingungen der Zange isochronische, schwingende Bewegung erhielt, und durch successive Stösse auf das Blei Töne hervorbrachte; entfernte man den Wieger, so wurde bei Wiederholung der übrigen Theile des Versuches, kein Ton hervorgebracht."

„Hierauf wurden Versuche mit anderen Metallen gemacht. Ein Stück gekrümmter Silberplatte, erhitzt und auf einen eisernen Triblet (Kegel der Goldschmiede zum Runden) gelegt, wiegte sich hin und her und tönte nach Art der anderen Metalle; diess ist eine Wirkung, welche den Silberarbeitern längst bekannt gewesen ist. Die Vorzüglichkeit des Bleis als kaltes Metall, wurde auf dessen grosse Expansibilität durch Hitze, verbunden mit seiner schwachen wärmeleitenden Kraft, die noch nicht $\frac{1}{5}$ von der des Kupfers, Silbers oder Goldes beträgt, zurückgeführt. Die Wärme muss sich daher in den Berührungspuncten des Bleis viel stärker anhäufen als in denen der anderen Metalle und wird daher auch eine verhältnissmässig viel grössere Ausdehnung hervorbringen."

„Herrn *Trevellyan's* Abhandlung ist vor der Edinburgher Royal Society gelesen, aber noch nicht publicirt worden. Herr *Faraday* bemerkte, dass Herr *Trevellyan* ihm in sehr liberaler Weise die Benützung einer Abschrift von derselben gestattet habe."

2. *Elektrochemische Ströme erregt durch Magnetismus.*

Schon im Jahrbuche der Chemie und Physik von 1828. oder B. IX. S. 390 kommt im Jahresberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Halle folgende Bemerkung von *Schweigger* vor:

„Versuche anderer Art, wobei *sogar Multiplicatoren aus Zink und Kupfer* selbst als wirksame Glieder der Kette benützt wurden, führten zu dem Resultate, dass weder der Nordpol noch der Südpol eines Magnetstabes Einfluss zu haben vermag auf Erhöhung oder Verminderung der elektromagnetischen Kraft einer Kette. — Dennoch aber ist zu erwarten, da jede Wirkung gegenseitig ist, dass es am Ende noch gelingen werde, durch magnetische Kraft auf elektrische und chemische Wirksamkeit Einfluss zu gewinnen. Und damit beginnt dann wahrscheinlich eine neue Epoche der Chemie."

Diese Hoffnung ist nun in Erfüllung gegangen durch *Faraday's* ganz auf dieselbe Weise mit Multiplicatoren, in welche ein Nord- oder Südpol eingeschoben wird, nur nicht wie hier comparativ, sondern unmittelbar (an einem sehr empfindlichen mit einer, oder auch mit zwei, drei oder vier Magnetnadeln construirten Galvanometer) angestellte Versuche. Comparativ angestellt konnten die Versuche nicht zum Ziele führen, weil blos von augenblicklicher ganz schwacher Wirkung die Rede ist.

Es wird nämlich durch *Multiplicatoren*, und eben so durch *Magnete*, in umliegenden Multiplicatoren am besten von Kupferdraht ein blos *momentaner* dem ursprünglichen (wie bei *Ritter's* Ladungssäule) entgegengesetzter Strom erregt. — Dieser aber kehrt sich augenblicklich bei dem Abziehen des Multiplicators vom Magnetpole um, so dass die Magnetnadel jedesmal nach entgegengesetzten Seiten ausschlägt.

So eben, am 1. May trifft hier in Halle das mit Post bezogene neueste Heft der *Annales de Chimie et de Physique* Dec. 1831. ein, worin S. 402—412 hierüber kurze Notizen vorkommen von *Faraday*, dem Entdecker, dann von *Becquerel* und *Ampère.* Darauf folgt eine kleine Abhandlung eben darüber von *Nobili* und *Antinori* (S. 412—430.) was alles vollständig im nächsten Hefte mitgetheilt werden soll.

So weit *Schweigger*, bei blos flüchtiger Wiederholung dieser Versuche mit seinen schon vorhandenen dazu bestimmten älteren Vorrichtungen, urtheilen kann, dürfen wir den Lesern, um die Erscheinung schnell auf eine entscheidende Weise zu sehen, es anempfehlen, die Pole des starken Magnets in der Hand rasch so zu wenden, dass der Multiplicator von mässig starkem

Kupferdrahte bald in den Südpol bald in den Nordpol eingeschoben wird. Gerade darin scheint auch ihren Erklärungsgrund zu finden die von *Nobili* und *Antinori* mit Recht vorzüglich empfohlene Methode, um weiches Eisen, das die Pole eines starken Hufeisenmagnets schliesst, den Multiplicator zu winden und dann dieses weiche Eisen abwechselnd anzulegen und abzuziehn von den Polen, während die Enden des Multiplicators in Verbindung sind mit dem so weit entfernten Galvanometer, dass der Hufeisenmagnet auf die Magnetnadel des Galvanometers nicht unmittelbar zu wirken vermag. Statt das die Magnetpole schliessende, in der Mitte mit dem Multiplicator von Kupferdraht umwundene, weiche Eisen (das, so lange es anliegt, an den Polen selbst zum starken Magnet wird) blos abzuziehen, wie *Nobili* und *Antinori* empfehlen, scheint es vortheilhaft, es sogleich an die entgegengesetzten Pole (die also den ohnehin entstehenden umgekehrten Strom begünstigen) eines entgegengesetzten Hufeisenmagnets zu legen, oder besser, so weit flüchtige Versuche urtheilen lassen, die allein noch angestellt werden konnten, anzuschlagen.

Was aber die Hauptsache ist, *Faraday* hat schon bemerkt, dass diese momentanen Ströme (hierin unterschieden von den thermoelektrischen) auch durch Salzwasser und andere leitende Flüssigkeiten gehen, obwohl geschwächt. Es wird also auch, wie *Nobili* und *Antinori* fanden, ein Froschpräparat in Zuckung versetzt blos durch das Abziehen eines mit einem Multiplicator in der Mitte umschlungenen weichen Eisens von einem Hufeisenmagnet, vorausgesetzt natürlich dass die Enden des Multiplicators mit den Nerven des Froschpräparates auf angemessene Weise verbunden sind.

Ja *Faraday* hat schon *Funken* bei diesen Versuchen entstehen sehen, was auch *Nobili* und *Antinori* besonders dann bestätiget fanden, wenn mit Federn die Enden des Multiplicators an die Pole des den elektrischen Kreis schliessenden Hufeisenmagnets angedrückt und dann diese Multiplicatorenden, mit dem weichen Eisen (um dessen Mitte der Multiplicator sich schlingt), in demselben Moment abgerissen wurden.

Chemische Zersetzung konnten bis jetzt *Nobili* und *Antinori*, eben weil der elektrische Strom in so hohem Grade momentan ist, noch nicht erhalten bei ihren jedoch nur vorläufigen Versuchen; ja nicht einmal die Wirkung auf das Elektrometer war bis jetzt noch zur Anschauung zu bringen.

Diess aber ist hervorzuheben, dass nun erst der Drehungsmagnetismus von *Arago* seine Erklärung erhält, durch die vom Magnet vorzugsweise im Kupfer momentan erregten elektrischen Strömungen. Insofern schon *Arago* zeigte, dass die von *Coulomb* aufgefundene allgemeine Empfänglichkeit der Körper für magnetische Anziehung zur Erklärung dieses merkwürdigen Drehungsmagnetismus nicht ausreiche, so war er der Entdeckung *Faraday's* näher, als irgend ein anderer Physiker.



Zur Mineralogie und Krystallographie.

1. *Vermischte chemische, mineralogische und krystallographische Bemerkungen*,

vom

Prof. *Fr. von Kobell.*

(Fortsetzung von S. 418—420.)

VI.

Analyse eines Magneteisenerzes von Arendal.

Da ich im Magneteisenerze von Schwarzenstein in Tyrol das Verhältniss von Eisenoxyd und Eisenoxydul etwas abweichend fand von dem von *Berzelius* angegebenen, so stellte ich auch eine Analyse mit einer Varietät von Arendal an.

Die Farbe dieser Varietät ist beinahe stahlgrau, sie ist deutlich blätterig, parallel den Flächen des Oktaëders, und zeigt schaalige Zusammensetzung nach diesen Flächen. Sie kommt im Serpentin eingewachsen vor und ist häufig von diesem durchsetzt und verunreinigt.

Das fein geriebene Pulver wurde theils durch Schlämmen, theils durch Ausziehen mit dem Magnet aus einem Gefässe mit Wasser, worin dasselbe umgerührt wurde, so viel wie möglich von dem Serpentin befreit. Bei der Analyse wurde wie bei dem Erze von Schwarzenstein verfahren und das Eisenoxyd mit kohlensaurem Kalke gefällt. Die Auflösung erfolgte bis auf etwas Kieselerde, welche sich ausschied, leicht und vollkommen.

Die Resultate waren:

Eisenoxyd	73,84	
Eisenoxydul . . .	21,48	(als Verlust bei der Analyse)
Manganoxydul . . .	2,00	
Kieselerde	2,68	
	100,000	

Bei einem zweiten Versuche wurden 74,3 Eisenoxyd erhalten. Das Eisenoxyd wurde jedesmal genau auf Kieselerde und Thonerde untersucht. Von letzterer zeigten sich nur unbedeutende Spuren. Es findet also hier ein ähnliches Verhältniss zwischen Oxyd und Oxydul statt, wie im Tyroler Magneteisenerze, doch ist etwas Eisenoxydul durch Manganoxydul ersetzt.

Ein Verhältniss der Sauerstoffmengen, wie es die Formel $\dot{Fe}^3 \dddot{\overline{Fe}}^4$ giebt, ist an sich schon selten, und die Krystallisation des Minerals, welche freilich beim tesseralen Systeme nur einen schwachen Anhaltspunct giebt, sowie die analoge Zusammensetzung mit dem Spinell, Pleonast, Gahnit und Chromeisenstein, nach den neueren Analysen von *Abich*, macht es wahrscheinlich, dass die Formel $\dot{Fe}\,\dddot{\overline{Fe}}$ die richtigere sey.

Dagegen ist aber auch die Annahme, dass etwas Eisenoxyd zufällig eingemengt sey, nur wenig zu unterstützen, und das Uebereinstimmende der Resultate mehrerer Versuche bürgt für die Sicherheit der angewandten Scheidungsmethode. Es ist also zu wünschen, dass die Chemiker, welche gute Stücke von Magneteisenerz besitzen, Analysen damit anstellen, welche, die Genauigkeit im Arbeiten ausgenommen, mit keinen Schwierigkeiten verbunden sind.

VII.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Franklinits.

Der Franklinit ist zuerst von *Berthier* analysirt worden, welcher ihn zusammengesetzt fand aus

Eisenoxyd . .	66
Manganoxydul .	16
Zinkoxyd . .	17
	99

Diese Mischung entspricht der Formel $\dot{Mn}\,\dddot{\overline{Fe}} + \dot{Zn}\,\dddot{\overline{Fe}}$. Ich habe ihn auf einen Gehalt an Eisenoxydul untersucht, aber nur unbedeutende Spuren davon gefunden. Kürzlich hat ihn *Abich**) wieder vollständig analysirt und nimmt folgende Zusammensetzung an:

Eisenoxyd	47,52	$\dot{Fe}\,\dddot{\overline{Fe}}$
Eisenoxydul	21,34	
Manganoxyd mit Spuren von Talkerde	18,17	
Zinkoxyd mit Spuren von Cadmium .	10,81	
Kieselerde	0,40	
Thonerde	0,73	
	98,97	

Hieraus schliesst er auf die Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{Fe}\\ \dot{Zn}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\dddot{\overline{Fe}}\\ \dddot{\overline{Mn}}\end{matrix}\right.$$

Die Abweichung dieser Formel von der von *Berthier* gründet sich vorzüglich darauf, dass sich bei der Auflösung des Minerals in Salzsäure Chlor entwickelte, daher das Mangan nicht als Oxydul, sondern als Oxyd enthalten seyn muss. Die gleiche Krystallisation mit Chromeisenerz, Magneteisenerz u. s. w. veranlasste weiter die Annahme, dass das Eisen als *oxydum ferroso-ferricum* darin enthalten sey.

Ich suchte diese Formel mit meinen Erfahrungen in Uebereinstimmung zu bringen, doch scheint dieses nicht wohl möglich. Zunächst war zu vermuthen, dass das von mir erhaltene Eisenoxyd beim Auflösen zum Theil durch den Sauerstoff des Manganoxyds aufs Maximum war oxydirt worden, dass also der Franklinit ursprünglich doch Eisenoxydul enthalte. *Abich* fand nämlich 18,17 $\dddot{\overline{Mn}}$, (genauer 18,15) dessen Sauerstoff nach den neuesten Bestimmungen von *Turner* 5,49 beträgt (die Angabe von 5,83 in der Abhandlung scheint ein Druckfehler zu seyn). Die Menge des Eisenoxyduls unter der Voraussetzung des enthaltenen *oxydum ferroso-ferricum* ist 21,34. Diese enthalten 4,86 Sauerstoff und bedürfen, um aufs Maximum oxydirt zu werden, noch 2,43 Sauerstoff. Wenn man aber 18,15 $\dddot{\overline{Mn}}$

*) *Poggendorffs* Annalen XXIII. St. 3. S. 342 f.

zu Oxydul reducirt, so verlieren sie 1,83 Sauerstoff, welche also nicht ganz hinreichen, um das supponirte Eisenoxydul aufs Maximum zu oxydiren. Setzt man aber auch die Quantität des Manganoxyds etwas grösser, als sie *Abich* gefunden hat, so ist klar, dass, wenn ein Umtausch des Sauerstoffs von $\dddot{\overline{Mn}}$ und $\dot{Fe}$ Statt findet, sich dann im gegenwärtigen Falle kein Chlor entwickeln könnte.

Dass aber ein solcher Umtausch wirklich Statt finden kann, beweist folgender Versuch. Ich löste in einem Kolben reinen Spatheisenstein in Salzsäure auf und unterstützte die Wirkung der Säure durch Erwärmen. Die Auflösung hatte eine grünlichgelbe Farbe. Ich trug nun pulverisirten Manganit ($\dddot{\overline{Mn}}\,\dot{\overline{H}}$) in kleinen Portionen ein. Die Auflösung veränderte augenblicklich ihre Farbe und wurde *rothgelb* und zuletzt blutroth, das Manganit löste sich auf und es war nur eine schwache Chlorentwickelung zu bemerken. So wie sich das Chlor deutlich entwickelte, war auch alles Eisen aufs Maximum oxydirt und wurde vom kohlensauren Kalk vollkommen gefällt. Würde sich also bei der Auflösung des Franklinits in Salzsäure *kein* Chlor entwickeln, so könnte man allerdings die Formel $\left.\begin{matrix}\dot{Fe}\\ \dot{Zn}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\dddot{\overline{Fe}}\\ \dddot{\overline{Mn}}\end{matrix}\right.$ annehmen, aber auch gegen die von *Berthier* liesse sich dann direct nichts einwenden.

Nun entwickelt sich aber, wie ich mich selbst überzeugte, wirklich Chlor und dieses Verhalten macht daher eine ganz andere Ansicht über die Zusammensetzung des Franklinits nothwendig.

Die möglichen Fälle sind ungefähr folgende:

1) Es ist das Eisen als $\dddot{\overline{Fe}}$ und das Mangan ebenfalls als $\dddot{\overline{Mn}}$ darin enthalten. Dann lässt sich folgende Formel schreiben:

$$\dot{Zn}\,\dddot{\overline{Mn}} + 4\,\dddot{\overline{Fe}}$$

wonach

Eisenoxyd .	72,36
Manganoxyd	18,34
Zinkoxyd .	9,30
	100,00

2) Es ist das Mangan als $\ddot{Mn}$, das Eisen als $\dot{Fe}\ \dddot{\bar{Fe}}$ darin enthalten. Dann wäre die Formel:

$$\dot{Zn}^2\ \ddot{Mn}^3 + 5\ \dot{Fe}\ \dddot{\bar{Fe}}$$

wonach

Eisenoxyd . .	50,27
Eisenoxydul .	22,56
Manganhyperoxyd	16,83
Zinkoxyd . .	10,34
	100,00

3) Es ist das Mangan als $\dot{Mn}\ \dddot{\bar{Mn}}$ und ein Theil des Eisens ebenfalls als $\dot{Fe}\ \dddot{\bar{Fe}}$ darin enthalten. Dieses giebt die allgemeine Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mn}\\ \dot{Fe}\\ \dot{Zn}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\dddot{\bar{Mn}}\\ \dddot{\bar{Fe}}\\ \dddot{\bar{Fe}}\end{matrix}\right.$$

für die analysirte Varietät ziemlich nahe

$$\dot{Mn}\ \dddot{\bar{Mn}} + \dot{Zn}\ \dddot{\bar{Fe}} + 3\ \dot{F}\ \dddot{\bar{Fe}}$$

wonach

Eisenoxyd .	54,57
Eisenoxydul	18,37
Manganoxyd	13,82
Manganoxydul	6,22
Zinkoxyd .	7,02
	100,00

Alle diese Formeln entsprechen mehr oder weniger den Resultaten der Analyse und gestatten bei der Auflösung des Franklinits in Salzsäure Chlorentwickelung, so wie die völlige Präcipitation des Eisens als Oxyd durch kohlensauren Kalk.

Wenn man aber Rücksicht nimmt auf den Magnetismus des Franklinits, auf die röthlichbraune Farbe seines Pulvers *) und auf die analoge Krystallisation mit dem Chromeisenerz, Magneteisenerz, Spinell u. s. w. so scheint die dritte Formel der wahren Zusammensetzung am nächsten zu kommen.

---

*) Pyrolusit = $\ddot{Mn}$ hat schwarzen Strich, eben so Braunit = $\dddot{\bar{Mn}}$, Hausmannit aber = $\dot{Mn} + \dddot{\bar{Mn}}$ hat röthlichbraunen Strich.

Uebrigens ist auffallend, dass der Hausmannit, dessen Formel $\text{Mn} + \ddot{\text{M}}\text{n}$ ist, nicht wie die ähnlich zusammengesetzten Verbindungen, welche *Abich* analysirte, in tesseralen Formen, sondern in Quadratpyramiden (von 105° 25′ Scheitelkantenwinkel) krystallisirt.

---

2. *Ueber den Plumbo-Calcit, ein Kalk- und Beioxydcarbonat,*

von

J. F. W. Johnston *).

Unter dem Abraum eines der alten Werke von Wanlockhead wurden beträchtliche Quantitäten einer Substanz gefunden, welche kohlensaurer Kalk zu seyn schien und in primäre Rhomboëder krystallisirt war. Meine Aufmerksamkeit wurde zuerst auf dieses Mineral hingezogen durch den eigenthümlichen Perlglanz einiger seiner Flächen, und die kleine Abrundung, welche seine Oberflächen zuweilen darboten. Es kommt auch derb und undurchsichtig vor; die durchsichtigen Krystalle befinden sich im Allgemeinen entweder einzeln oder gruppenweis in Höhlungen.

Ich war überrascht zu sehen, dass sich aus einer heissen Lösung in Salzsäure, beim Erkalten, schön weisse, prismatische Krystalle ablagerten, welche auf Kohle vor dem Löthrohre Kugeln von metallischem Blei lieferten.

In einem Platintiegel oder in einer offenen Röhre erhitzt, verknistert das Mineral und nimmt nach einer beträchtlichen Weile eine bräunliche oder blassröthliche Farbe an, welche von der Zersetzung und höhern Oxydation des kohlensauren Blei's herrühren kann. Vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Soda behandelt, liefert es ein weisses Email; Bleikügelchen konnte ich aber nicht entdecken. Ein Bruchstückchen davon in Salz- oder Salpetersäure aufge-

*) Aus *Brewster's Edinb. Journ. of science* N. S. No. XI. (Jan. 1832.) S. 79—83. übersetzt von *Ad. Duflos*.

löst, gab aber mit kaustischem Ammoniak einen weissen Niederschlag, welcher beim Zusatze von Schwefelwasserstoffammoniak schwarz wurde, und vor dem Löthrohr ein Bleikorn lieferte.

Es wird durch Isländischen Spath geritzt, und besitzt in einem unvollkommen krystallisirten Exemplar ein specifisches Gewicht = 2,824 bei 60° F.

47,57 Gr. erlitten beim Auflösen in Salzsäure, wobei das Gas über Chlorcalcium geleitet, und die Auflösung so lange erhitzt wurde, bis fast keine Gasblasen mehr entwichen, einen Gewichtsverlust von 19,655 Gr. = 41,318 p. C. Kohlensäure.

Das Blei wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt und hierauf in schwefelsaures Salz verwandelt; der Kalk wurde mittelst oxalsauren Ammoniaks niedergeschlagen. Hieraus ergaben sich folgende Verhältnisse der Bestandtheile:

Kohlensaurer Kalk .	43,86 =	92,2 =	40,20	Kohlensäure =	30 At.
Kohlensaures Bleioxyd	3,71 =	7,8 =	1,36	„ „ „ =	1,014 „
Eisen, eine Spur					
	47,57.	100,0	41,56		

Nachdem ich diese Zusammensetzung kennen gelernt hatte, übermachte ich Dr. *Brewster* das einzige Exemplar, das ich noch finden konnte, und welches nur unvollkommen krystallisirt war, damit er bestimmen möchte, welche Abweichung in den Winkeln des Rhomboëders durch diese Beimischung von kohlensaurem Blei verursacht werde. Er benachrichtigte mich, dass die Flächen alle abgerundet seyen, und dass 6 Messungen als Mittel 104° 53½′ für den stumpfen Winkel ergeben hätten, was 105° 5′ zu nahe stehe, um bei so unvollkommenen Krystallen behaupten zu können, dass eine wirkliche Verschiedenheit Statt finde.

Durch diese Resultate wurde es nun wahrscheinlich gemacht, dass kohlensaures Blei und kohlensaurer Kalk isomorph seyen, auch erinnerte ich mich, dass *Mitscherlich* solches bereits von dem kohlensauren Blei und dem Arragonit erwiesen hatte. Hierzu hat auch *Rose* (*Poggendorff's Ann.* IX. 187.) zugefügt, dass phosphorsaurer Kalk (Apatit), phosphorsaures und arsensaures Bleioxyd, *Heeren*,

dass die unterschwefelsauren Salze vom Bleioxyde, Kalk und Strontian, und *Lewy*, dass wolframsaures Bleioxyd und wolframsaurer Kalk untereinander isomorph sind. Endlich ist auch noch kürzlich *Kersten* (*N. Jahrb.* II. S. 21.) bei der Analyse von sieben Varietäten phosphorsauren Bleioxydes, worin ein Theil des Bleies durch verschiedene Mengen phosphorsauren Kalkes vertreten wurde, ohne dass dadurch eine Aenderung der Form bedingt ward, in Bezug auf diese beiden Basen zu derselben Schlussfolgerung gelangt.

Nun ist es aber ungemein interessant, als Bestätigung aller dieser vorhergehenden Resultate, zu finden, wie in dem obigen Minerale kohlensaures Blei den kohlensauren Kalk ohne Aenderung der Krystallform vertritt, wodurch der Schluss noch fester begründet wird, dass Bleioxyd und Kalk untereinander isomorph sind. Es ist aber einleuchtend, dass *Basen*, *wenn sie auch isomorph sind*, *einander doch nicht vertreten können*, *wenn ihre Mischungsverhältnisse oder krystallinische Atome nicht zugleich auch ein gleiches Volum haben*. Denn nehmen wir an, dass eine unbestimmte Anzahl von Atomen von derselben Form, aber von verschiedener Grösse in einem Krystalle von irgend einer Substanz eingeschlossen seyen, so müssten nothwendiger Weise leere Räume bleiben, und der Krystall würde nicht homogen seyn. Die Vertretungstheorie umfasst demnach zwei Bedingungen — Isomorphismus und Gleichheit des Volums. Wo also in irgend einem rein krystallisirten Minerale solche Vertretungen vorkommen, da muss das specifische Gewicht ein Mittel seyn zwischen dem des vertretenden und dem des vertretenen Körpers, und wir besässen demnach in der sorgfältigen Bestimmung des specifischen Gewichts immer eine Controlle für unsere analytischen Resultate. Diese Bestimmung des specifischen Gewichts ist aber mit so vielen Anlässen zum Irrthume verbunden, dass wir durch diese Methode wohl stets nur zu rohen Annäherungen werden gelangen können.

Beudant hat gezeigt, dass das spec. Gew. kleiner Krystalle grösser ist, als das von grösseren, und dass das

spec. Gew. der letzteren dadurch, dass man sie zerkleinert oder in Pulver verwandelt, wachse; anderseits fand *Breithaupt*, dass Bruchstücke einer und derselben Mineralspecies (Kalkspath) mit Aenderung der Krystallform auch im spec. Gew. eine Schwankung zwischen 1 und 2 p. C. erleiden (*N. Jahrb.* II. 125). Hierin, so wie auch in den Schwankungen der Thermometer und in der Anwendung unreiner Exemplare liegen zum Theile die Ursachen der grossen Widersprüche, welche wir, in Betreff der specifischen Gewichte, in den Angaben der Schriftsteller finden. So beträgt nach *Phillips* das spec. Gew. des kohlensauren Kalkes 2,717, nach *Mohs* 2,721 und nach *Beudant* 2,723; für das kohlensaure Blei haben wir dagegen die Werthe 6,72; 6,465 und 6,729.

Wenn wir die Angaben von *Mohs* und gleichzeitig auch das Resultat der obigen Analyse zum Grunde legen, so erhalten wir $(2{,}721 \times 30 + 6{,}465) : 31 = 2{,}84$ als das spec. Gew. einer aus 30 Atomen kohlensauren Kalks und 1 At. kohlensauren Bleioxydes bestehenden Verbindung; nach dem Versuche beträgt dasselbe 2,824.

Wiewohl ich in zwei Bruchstücken desselben Minerales dieses Verhältniss zwischen beiden kohlensauren Salzen aufgefunden habe, so können wir es doch keinesweges als ein constantes, eine bestimmte Mineralspecies bildendes, betrachten. Das Blei kann in anderen Exemplaren in dem Masse wachsen oder abnehmen, bis die Krystalle entweder ganz aus Blei oder ganz aus Kalk bestehen; ich schlage daher den Namen *Plumbo-Calcit* dafür vor, um in der Kürze alle solche Varietäten dieses Minerales, welche Blei in irgend einem Verhältniss enthalten können, zu bezeichnen. Dass isomorphe Substanzen einander in verschiedenen Verhältnissen in verschiedenen Theilen eines und desselben Krystalls vertreten können, hat *Mosander* bei seiner Analyse des Titaneisens auf eine interessante Weise gezeigt (vgl. *Berzelius's Jahresbericht* 1830). Er erkannte es als eine Verbindung von titansaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd, worin diese beiden Bestandtheile, das titansaure Eisenoxydul und das Eisenoxyd, isomorph, und so untermischt sind, dass während ein Theil

des Krystalles so viel Eisen enthält, dass es vom Magnete stark angezogen wird, letzterer einen andern Theil kaum afficirt. Es ist einleuchtend, dass in Bezug auf solche Minerale zwei Analysen nie übereinstimmen können.

Wahrscheinlich findet sich Bleioxyd noch in manchem primären kohlensauren Kalke, worin es bis dahin, da die Form unverändert blieb, der Beobachtung entging.

Eine neue und wichtige Thatsache, welche sich aus der Zusammensetzung des obigen Minerals ergiebt, darf nicht übergangen werden. *Mitscherlich's* Beobachtung des Isomorphismus zwischen kohlensaurem Blei und Arragonit zeigte uns, dass Blei und Kalk unter gewissen Umständen mit einander isomorph sind. In dem rhomboëdrischen Kalkspathe sind die Atome untereinander so geordnet, dass sie eine, zu einem ganz von dem des Arragonits verschiedenen Systeme gehörende, Form hervorbringen. Der einzige folgerechte Schluss hieraus war daher, dass der Kalk zwei Krystall- oder Anordnungsformen der kleinsten Theilchen habe, in deren einer er mit dem Blei isomorph ist. Die übrigen Beobachtungen von *Rose*, *Heeren* und *Lewy* bestätigten nur diesen Schluss, ohne ihn weiter auszudehnen oder neues Licht darauf zu werfen. In dem Plumbocalcit bietet sich uns dagegen eine Erscheinung dar, welche genau dem Kehrschlusse von *Mitscherlich's* Beobachtung entspricht; denn wir sehen hier, dass das kohlensaure Blei, welches gewöhnlich mit Arragonit isomorph ist, indem es die Form des rhomboëdrischen Kalkspaths annimmt oder anzunehmen fähig ist, zwei verschiedene Krystallformen besitzt. Der Kalk bietet also nicht ferner eine Anomalie dar; er liefert wahrscheinlich nur ein Beispiel aus einer grossen Familie; denn es ist kein Grund vorhanden, warum Basen, welche isomorph mit Blei und Kalk einzeln betrachtet befunden worden sind, nicht auch, wie diese beiden Basen gegenseitig isomorph seyn sollten. Diese Ansicht eröffnet ein weites Feld für krystallographische Untersuchungen.

Substanzen, welche in zwei unvereinbaren Formen gefunden worden sind, könnten füglich *bimorph* genannt werden; Schwefel, Kalk und Bleioxyd würden dahin ge-

hören. Andere, welche zwei beziehungsweis isomorphe Formen besitzen, würden sich genau durch *isobimorph* bezeichnen lassen. Zu dieser Klasse der isobimorphen Körper gehören Kalk und Bleioxyd. Es ist wahrscheinlich, dass sich bald noch mehrere dazu finden werden.

Da nun das Vorkommen des Kalks in zwei, zu verschiedenen Systemen gehörenden, Formen keine Anomalie ist, so brauchen wir nicht länger anzustehen, den Arragonit in reinem Zustand als blosen kohlensauren Kalk, und den isomorphen Strontian, wo er darin vorkommt, als eine Verunreinigung zu betrachten.

Herr *Germain Barruel* hat vor einiger Zeit die Analyse eines Minerals publicirt, welches in Rhomboëdern des Kalkspathes krystallisirt, dieselbe doppelte Strahlenbrechung und ein spec. Gew. = 2,921 besitzt, und nach seinem Befund aus kohlensaurem Kalk 70,0; kohlensaurem Natron 14,0; Wasser 9,7; Eisenoxyd 1,0; Gangart 5,0 besteht. *Berzelius* sagt von dieser Analyse (*Jahresbericht* X. 169.), es sey wahrscheinlich, dass der Natrongehalt in Folge eines Missgriffes mit den Reagentien hinzugekommen sey.

Portobello, am 18. Novbr. 1831.

---

3. *Auffindung des Molybdäns und Kupfers in einem Meteoreisen*,

vom

Hofrath *Stromeyer* in Göttingen *).

Die Königliche Societät der Wissenschaften erhielt unter dem 4. dieses Monats von dem Herrn Hofr. *Stromeyer* eine vorläufige Notiz über ein von demselben kürzlich untersuchtes Meteoreisen, in welchem, seiner Analyse zu Folge, das Eisen ausser mit Nickel und Kobalt legirt, welches

---

*) Aus den *Göttinger gelehrten Anzeigen* vom 14. Mai 1832. St. 77. S. 761. vom Herrn Hofrath *Stromeyer* für unser Jahrbuch gefälligst eingesandt.

letztere Metall bekanntlich bereits im Sommer 1816 zuerst von ihm in dem Capschen Meteoreisen aufgefunden worden ist (*Gött. gel. Anz.* Jahrg. 1816 S. 2041), noch mit Molybdän und Kupfer verbunden vorkommt. Da diese beiden Metalle bis jetzt in dem Meteoreisen noch nicht wahrgenommen worden sind, so gewährt diese Entdeckung für die nähere Kenntniss dieses merkwürdigen, und hinsichtlich seines Ursprunges noch so höchst räthselhaften Körpers ein nicht geringes wissenschaftliches Interesse, welches noch dadurch erhöht wird, dass das erstere dieser Metalle überhaupt auf der Erde nur in sehr geringer Menge und bis jetzt nur ausschliesslich als Schwefel-Molybdän im Molybdänglanz und als molybdänsaures Blei im Gelbbleierz angetroffen worden ist. — Ausserdem enthält dieses Meteoreisen, wie mehrere andere derselben, auch Schwefeleisen im Minimo in ziemlich bedeutender Menge aufgelöst, daher dasselbe auch nur eine geringe Ductilität besitzt.

Eine genauere Beschreibung und Analyse dieses durch seine Zusammensetzung besonders merkwürdigen Meteoreisens behält sich der Hofrath *Stromeyer* vor, der Königl. Societät nächstens vorzulegen.

Elektricität und Magnetismus.

Verschiedene Notizen über Erregung elektrischer Ströme, sowohl durch andere Ströme, als auch durch Magnete *).

I. Auszug aus einem Briefe des Herrn Faraday an Herrn Hachette.

(Der Akademie der Wissenschaften mitgetheilt am 17. December.)

Herr *Faraday* hat der Königlichen Societät zu London eine Denkschrift, das Resultat seiner neuen Forschungen über die elektro-dynamischen Erscheinungen enthaltend, eingesandt. Diese Denkschrift ist in vier Abschnitte getheilt; in dem ersten, welcher den Titel führt: *Erregung der Volta'ischen Elektricität*, findet sich die wichtige Thatsache aufgezeichnet, dass ein durch ein Metalldraht gehender Strom Volta'ischer Elektricität einen zweiten Strom in einem benachbarten Draht erregt; dass dieser letztere Strom eine dem erstern entgegengesetzte Richtung besitzt, und nur einen Augenblick währt; dass, wenn man den erregenden Strom entfernt, sich in dem, dem Einflusse des erregenden Stromes ausgesetzten, Draht ein zweiter Strom offenbart, und zwar in einer, dem erregten Strom entgegengesetzten, folglich mit dem erregenden Strome gleichlaufenden Richtung. Der zweite Theil der Denkschrift handelt von durch Magnete erregten elektrischen Strömen. Durch Annäherung von schneckenförmigen Spiralen an Magnete, hat Herr *Faraday* elektrische Ströme erregt, und durch Entfernung dieser Spiralen das Entstehen von Strömen in entgegensetz-

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* XLVIII. S. 402 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

ter Richtung beobachtet. Diese Ströme wirken stark auf den Galvanometer, und gehen, obwohl geschwächt, durch Salzwasser und andere Auflösungen hindurch; in einem besondern Fall *erhielt Faraday einen Funken*, woraus er folgert, dass er die von *Ampère* erforschten elektrischen Ströme durch blose Anwendung von Magneten hervorgebracht habe. Der dritte Theil der Denkschrift bezieht sich auf einen besondern Zustand der Elektricität, welchen Herr *Faraday* den *elektrotomen* nennt; er behält sich vor, davon in einem andern Briefe zu sprechen. Der vierte Abschnitt der Abhandlung endlich handelt von dem eben so merkwürdigen als ausserordentlichen Versuche des Herrn *Arago*, nämlich von dem Drehen einer metallischen Scheibe unter dem Einfluss eines Magnetes. *Faraday betrachtet* die sich in diesem Versuch offenbarende Erscheinung *als* innig verbunden mit der von ihm vor zehn Jahren entdeckten magnetischen Drehung. Er hat entdeckt, dass man durch Drehung der Metallscheibe unter dem Einfluss eines Magnetes, nach der Richtung der Segmente dieser Scheibe hin elektrische Ströme erregen kann, deren Anzahl beträchtlich genug ist, dass diese Scheibe zu einer *neuen Elektrisirmaschine* werde.

II. *Thatsachen, von Herrn Becquerel beobachtet.*

(Sitzung des Instituts am 23. Januar.)

Diese Thatsachen begründen eine Analogie zwischen den elektrischen Strömen, welche durch den Einfluss eines Magnetes erregt werden, und den hydroëlektrischen Strömen, im Gegensatze zu den thermoëlektrischen Strömen, dergestalt dass: 1) die beiden ersten dann noch Statt finden, obwohl geschwächt, wenn ein Theil des elektrischen Kreises aus einem wässerigen Fluidum besteht, während die thermoëlektrischen Strömungen in diesem Falle vollkommen unterbrochen werden; 2) ein Galvanometer von 1000 Windungen aus sehr feinem Drahte, gegen jene beiden ersten Ströme sehr empfindlich, gegen den thermoëlektri-

schen Strom aber unempfindlich ist. Ein anderes Galvanometer von dreissig Windungen aus dickem Drahte, welches sich sehr empfindlich für einen thermoëlektrischen Strom zeigt, ist es viel weniger für die beiden anderen.

Im Allgemeinen schreibt man diesen Gegensatz der in hydroëlektrischen Säulen oder Paaren grössern, aber in thermoëlektrischen sehr schwachen Tension zu; alsdann müssen aber die durch den Einfluss eines Magnetes hervorgebrachten Ströme mit ziemlich grosser Spannung begabt seyn.

III. *Thatsachen, welche Herrn Becquerel durch Ampére als Gegenstand der Untersuchung vorgeschlagen, und von beiden zugleich erhalten wurden.*

1) Die Mitte eines Magnetes schnell in den hohlen Cylinder eingeführt, bringt eine drei oder viermal grössere Ablenkung hervor, als diejenige ist, welche man beim Einbringen des Poles von demselben Magnet erhält.

2) Beim Herausnehmen des Magnets aus dem Cylinder findet die Ablenkung in entgegengesetzter Richtung von der Statt, welche man beim Einbringen desselben erhielt; die Richtung bleibt dieselbe, durch welche Seite des hohlen Cylinders man auch den Magnet herausnehme.

3) Bei einem successiven sprungweisen Einbringen und Herausnehmen des Magnetes finden bei jedem Sprung Abweichungen Statt, welche von dem eingebrachten Pol an, bis zur Mitte des Magnetes nach einer Richtung, und von dieser Mitte an bis zum Ausgangspole nach einer entgegengesetzten Richtung laufen.

4) So lange der Magnet in dem hohlen Cylinder unbeweglich ist, bleibt der Galvanometer unafficirt, man unterbreche oder erneuere denn seine Verbindung mit dem hohlen Cylinder.

5) Bringt man den Magnet in den hohlen Cylinder ein, während diese Verbindung unterbrochen ist, so kann man sie nachher erneuern, ohne dass irgend eine Wirkung

auf den Galvanometer Statt findet; nimmt man aber den Magnet hinweg, so tritt alsdann die ganze Wirkung ein, welche in demselben Falle stattgefunden haben würde, nach der, durch das Einbringen des Magnetes während der Verbindung hervorgebrachten, entgegengesetzten Wirkung.

IV. *Versuche über die durch den Einfluss eines andern Stroms erzeugten elektrischen Ströme,*

von

Ampère.

Während meines Aufenthaltes in *Genf* im September 1822 hatte Herr *Aug. de la Rive* die Güte, mir bei den Versuchen beizustehen, welche ich über die Erregung eines elektrischen Stromes durch den Einfluss eines andern anzustellen wünschte; er hatte die Gefälligkeit in seinem Laboratorium alles vorzubereiten, was mir zu jenen Versuchen nothwendig war, deren Resultate kurze Zeit nachher in der *Bibliothéque universelle* und den *Annales de Chimie et de Physique* publicirt wurden. An einen sehr feinen Seidenfaden in der Ebene eines mit Seide überzogenen und verdoppelte Spiralwindungen bildenden Leitungsdrahtes, hatten wir innerhalb und sehr nahe an diesen Windungen einen kupfernen Reif aufgehangen, welchem wir einen starken Hufeisenmagnet in der Weise darboten, dass sich der eine Pol innerhalb, der andere ausserhalb des Reifes befand. Sobald wir die beiden Enden des Leitungsdrahtes mit der Säule in Verbindung brachten, wurde der Reif angezogen oder abgestossen, je nach dem Pole, welcher dem Innern des Reifes entsprach; hierdurch war nun das Daseyn eines, vom Strome des Leitungsdrahts abhängigen, elektrischen Stromes bewiesen. Die neue Entdeckung *Faraday's*, die Erregung elektrischer Ströme durch den Einfluss eines Magnetes betreffend, welche Ströme *Fresnel* 1820 beobachtet, aber durch seine Versuche nicht für hinlänglich erwiesen gehalten hatte, veranlasste mich nun natürlicher Weise, zur Anwendung des, von dem berühmten englischen Chemiker angewandten, galvano-

metrischen Multiplicators, um die Erregung eines elektrischen Stromes durch einen andern Strom von Neuem zu constatiren und nach allen Beziehungen zu erforschen.

Die Resultate waren so, wie man sie leicht vorhersehen konnte, und die Identität der durch eine Spirale hervorgebrachten Wirkungen mit denen eines Magnets hat sich in allen Einzelnheiten der Erscheinungen erhalten.

Diese Versuche sind mit einer Vorrichtung angestellt worden, deren Construction man Herrn *Simon*, Präparator zu den Vorlesungen über allgemeine und experimentale Physik am *Collège de France*, verdankt. Er hat zuerst die Erzeugung elektrischer Ströme in dem eben zu beschreibenden Falle beobachtet, und wir haben gemeinschaftlich die verschiedenen dabei obwaltenden Bedingungen ausgemittelt.

Das Instrument, dessen wir uns bedienten, besteht aus drei spiralförmigen Windungen von Drähten. Die erste ist die eines *Schweigger*'schen Galvanoskops oder Multiplicators; sie ist bestimmt, um auf zwei mit einander, nach zwei entgegengesetzten Parallellinien, verbundene, und an einem sehr feinen Faden, die eine ausserhalb, die andere innerhalb dieser ersten Spirale, aufgehangene Magnetnadeln zu wirken: es ist diess das Galvanoskop der thermoskopischen Vorrichtung von *Nobili*. Die zweite Windung besteht aus einem mit Seide überzogenen Drahte von $\frac{1}{2}$ Millimeter Dicke, welcher sich um einen ausgehölten Cylinder von Holz in 100 Windungen schlingt, die in einer auf der Oberfläche angebrachten rollenförmigen Rinne verlaufen. Die beiden Enden dieses Drahtes sind mit den beiden Enden des als Galvanoskop dienenden Drahtes dergestalt verbunden, dass man nach Willkür die Verbindung abbrechen oder wiederherstellen kann. Ich werde diesen Theil des Apparats mit dem Namen des *elektromotorischen Cylinders* bezeichnen, weil durch ihn, unter dem Einfluss eines Magnetes, die Bewegung des Galvanoskops bewirkt wird. Bei meinem Apparate hält die Aushölung dieses Cylinders vier bis fünf Centimeter im Lichten. Die dritte Windung,

deren Draht mit beiden Enden der Säule communicirt, bestand aus mit Seide überzogenem, drei auf einander liegende Spiralen bildenden Kupferdrahte von einem Millimeter Durchmesser; dieser Draht machte 400 Windungen, und bildete also einen elektrodynamischen Cylinder von ungefähr 16 Centim. Länge und 4 Centim. Durchmesser. Diesen Theil des Apparates werde ich ganz einfach *Spirale* (*hélice*) nennen.

Wir haben uns überzeugt, dass in der Entfernung von ungefähr zwei Metern, welche bei der Länge der Communicationsdrähte des Galvanoskops und des elektromotorischen Cylinders zwischen dem Galvanoskop und der Spirale stattfinden konnte, diese letztere keine merkliche Wirkung auf die Magnetnadeln des Galvanoskops ausübte.

Die Resultate unserer Versuche, bei bestehender Verbindung der Spirale mit der Säule, und des Galvanoskops mit dem elektromotorischen Cylinder, waren nun folgende:

1) Jedesmal, wenn man die Spirale in diesen Cylinder einbringt, wird die Nadel des Galvanoskops genau wie beim Einbringen eines magnetisirten Stabs abgelenkt, insoferne sich die Pole der Spirale in derselben bezüglichen Stellung, als die des Magnetes befinden.

2) Diese Wirkung ist gleich momentan in beiden Fällen, indem die Nadel nach einigen Oscillationen ihre Stellung wieder einnimmt.

3) Beim Hinwegnehmen der Spirale wird eine gleiche Abweichung im entgegengesetzten Sinne von der, welche beim Einbringen Statt fand, bemerkt. Auch findet sie stets in derselben Richtung Statt, genau wie beim Hinwegnehmen des Magnets aus demselben Cylinder, von welcher Seite des elektromotorischen Cylinders man auch die Spirale entferne.

4) Diese Wirkung ist gleichermassen momentan.

5) Die Richtung des in dem Elektromotor durch die Spirale erregten Stroms ist der des Stromes dieser Spirale entgegengesetzt, eben so wie sich der unter dem Einflusse des Magnets entstandene Strom in einem den Strömen die-

ses Magnets entgegengesetzten Sinn offenbart, gemäss den von *Faraday* erhaltenen Resultaten.

6) Die Wirkungen, welche, zu Folge der von mir und *Becquerel* angestellten und der Akademie in der Sitzung vom 23. Januar mitgetheilten Versuche, bei dem stossweise successiven Einbringen und Hinwegnehmen eines Magnets in und aus dem cylindrischen Elektromotor Statt finden, wobei sich bei jedem Einstoss eine Ablenkung nach einer Richtung von dem einen Ende des Magnets an bis zu dessen Mitte, und in einer entgegengesetzten Richtung von dieser Mitte an bis zu dem andern Ende, offenbart; diese Wirkungen, sage ich, werden mit allen denselben Umständen durch Anwendung einer Spirale statt des Magnetes hervorgebracht, und man bemerkt in beiden Fällen, dass man, beim schnellen Einbringen der Mitte, gleichviel des Magnets oder der Spirale, in den Mittelpunct des Elektromotors, eine Ablenkung erhält, welche gleich ist der Summe aller derjenigen, die bei den einzelnen Stössen stattfinden, wenn man von der ersten Ablenkung an rechnet, welche beim Einbringen nur des Endes der Spirale oder des Magnets erzeugt wird. Diese erste Ablenkung macht indessen bei Anwendung einer Spirale einen grössern Theil der totalen Ablenkung aus, welche man beim ununterbrochenen Einbringen ihrer Mitte erhält, als wenn man einen Magnet anwendet, weil, während die elektrischen Ströme der Spirale alle von gleicher Intensität sind, die Intensität der Ströme des Magnets in dessen Mitte grösser ist, als nach den Enden zu, wie ich schon seit langer Zeit festgestellt habe.

7) So lange keine Aenderung in der respectiven Stellung der Spirale und des Elektromotors stattfindet, kann man die Verbindung dieses letztern und des Galvanoskops abbrechen oder wieder herstellen, ohne dass sich irgend eine Wirkung offenbare, wie es ebenfalls bei Anwendung eines Magnetes statt einer Spirale der Fall ist.

8) Wenn man aber, nach dem Einbringen des Magnets oder der Spirale in den cylindrischen Elektromotor bei nicht stattfindender Verbindung und nachheriger Her-

stellung dieser letztern, ohne dass erwähntermassen irgend eine Wirkung eintritt, den Magnet oder die Spirale entfernt, so offenbart sich die Wirkung des Austritts genau so, wie es bei einer vorangegangenen Wirkung des Eintritts der Fall gewesen seyn würde.

9) Man ist, durch Anwendung einer Spirale statt des Magnets, im Stande, die von ihr ausgeübte Wirkung abwechselnd zu vernichten und wieder hervorzurufen, durch abwechselndes Ein- und Wiederherstellen des dieselbe durchlaufenden elektrischen Stromes, sey es indem man abwechselnd die Verbindung zwischen der Spirale und der Säule unterbricht, oder indem man die Plattenpaare der Säule aus den mit angesäuertem Wasser erfüllten Gefässen herausnimmt und abwechselnd wieder eintaucht. In dem einen und dem andern Falle bringen das Ein- und Wiederherstellen des elektrischen Stromes in der Spirale genau dieselben Wirkungen hervor, welche man beim Hinwegnehmen oder beim Einbringen, sey es der Spirale, oder des Magnetes, aus und in den Cylinder erhält.

Die Identität der durch einen Magnet oder eine elektrodynamische Spirale, deren Enden die Pole des Magnetes berühren, hervorgebrachten Wirkungen, welche durch so viele Versuche unter den verschiedenartigsten Umständen, und durch Rechnungen, welche, indem sie von der, die Wirkung zweier Elemente elektrischer Ströme darstellenden, einzig und allein aus Versuchen mit elektrischen Strömen abgeleiteten Formel ausgehen, für die gegenseitige Wirkung zweier sehr kleiner Magnete oder magnetischer Theilchen denselben Ausdruck geben, den man, von der alten Hypothese über die Natur der Magnete ausgehend, erhält diese Identität, sage ich, bedurfte nicht der neuen Beweise, welche aus diesen Versuchen hervorgehen, sie genügte zur Voraussicht ihrer Resultate; indessen glaube ich doch, dass die Physiker diese neue Bewährung einer Theorie, welché alle magnetischen Erscheinungen auf die der circulirenden Elektricität (*électricité en mouvement*) zurückgeführt hat, mit nicht weniger Vergnügen aufnehmen werden.

Ich bediene mich hier dieses Ausdruckes, weil alle

Physiker, welche sich mit diesen Erscheinungen beschäftigten, bis dahin denselben angewandt haben; denn diese Identität ist, wie ich es mehrere Male in Worten und Schriften geäussert habe, unabhängig von der Idee, die man sich von der Natur des Vorganges macht, welcher in dem, beide Enden einer *Volta*'ischen Säule verbindenden, Leitungsdrahte Statt findet.

Vergleicht man die Resultate dieser Versuche mit denen des Herrn *Arago* über die Wirkung, welche sich zwischen einem Magnet oder einer elektrodynamischen Spirale und einer Metallscheibe äussert, wenn sich die relative Stellung beider ändert, sey es dadurch, dass man den Magnet oder die Spirale der Scheibe gegenüber oscilliren, oder die Scheibe sich drehen lässt: so findet man, dass sie nur eine andere Art des Auftretens einer und derselben allgemeinen Thatsache sind, welche darin besteht, dass sich bei Annäherung des Magnets oder der Spirale an einen leitenden Körper, durch Einfluss der ersteren, in letzterm ein momentaner elektrischer Strom in entgegengesetzter Richtung von dem des Magnets oder der Spirale erzeugt, woraus eine repulsive Wirkung zwischen beiden Körpern hervorgeht; während sich im Gegentheile, bei Entfernung des Magnets oder der Spirale von dem leitenden Körper, der darin durch Einfluss erzeugte elektrische Strom auf einmal umkehrt, so dass er dann nach derselben Richtung wie im Magnet oder in der Spirale Statt findet, und beide Körper nun einander anziehen.

In der That ist leicht zu wahrzunehmen, dass von den drei, in den eben besprochenen Versuchen von *Arago* erkannten, Wirkungen, — von denen die eine mit der Tangente des, durch den Punct der in Bewegung befindlichen Scheibe, wovon sie ausgeht, beschriebenen Kreisbogens, die andere senkrecht gegen die Ebene der Scheibe und die dritte nach dem Halbmesser hin fortläuft — die erste daher rührt, dass gleichzeitig Abstossung zwischen dem Magnet oder der Spirale und den in Annäherung begriffenen Puncten der Scheibe, und Anziehung zwischen dem Magnet oder der Spirale und den sich entfernenden Puncten der Scheibe

stattfindet, und dass diese beiden Wirkungen gleichermassen dahin wirken, dem Magnet oder der Spirale die Bewegung der Scheibe mitzutheilen. Was die beiden anderen Wirkungen anlangt, die eine senkrecht auf der Ebene der Scheibe, die andere nach dem Halbmesser hin, so rühren diese augenscheinlich davon her, dass die durch Einfluss erregten elektrischen Ströme noch bestehen, während dass die Puncte der Scheibe sich dem Magnet oder der Spirale nähern, ebenso wie die daraus hervorgehende Abstossung, in dem Augenblicke, wo sie einander genau gegenüber stehen, weil sie sich doch nur nachher und in dem Mass, als sie sich davon entfernen, umkehren; woraus folgt, dass alle diese, auf dem entsprechenden Halbmesser der Scheibe gelegenen, Puncte den Magnet oder die Spirale abstossen, was eine Abstossung perpendiculär der Fläche der Scheibe, und eine diesem Halbmesser parallele Kraft erzeugt, welche nach dem Umkreis oder nach dem Mittelpuncte hin strebt, je nachdem der Abstand zwischen dem Centrum der Scheibe und dem äussersten Ende des Magnets oder der Spirale, auf welchem sie wirken, mehr oder weniger gross ist.

V. *Ueber die elektromotorische Kraft des Magnetismus,*

von

L. *Nobili* und V. *Antinori*.

(Uebersetzt aus der *Antologia di Firenze.*)

Herr *Faraday* hat unlängst eine neue Klasse von elektrodynamischen Erscheinungen entdeckt; er hat der Königlichen Societät zu London eine Denkschrift darüber mitgetheilt, welche noch nicht publicirt, und uns nur aus der einfachen Notiz bekannt ist, die Herr *Hachette* aus einem, ihm von *Faraday* selbst zugesandten Schreiben entnommen und der Akademie der Wissenschaften zu Paris mitgetheilt hat. Dieser Bericht erregte sogleich in uns, Herrn *Antinori* und mir, das Verlangen, den Grundversuch zu wiederholen und ihn unter verschiedenen Bezie-

hungen zu erforschen. Da wir uns schmeicheln, zu Resultaten von einiger Wichtigkeit gelangt zu seyn, so erlauben wir uns, diese bekannt zu machen, ohne denselben eine andere Einleitung voranzuschicken, als die Notiz, von welcher unsere Untersuchungen ausgegangen sind. (Hier folgt der oben mitgetheilte Auszug).

§. 1. *Gewöhnlicher Magnetismus.*

Die glückliche Ausführung des *Faraday*'schen Versuches gelang uns ohne Weiteres. Die ersten Spiralen, welche wir dem einen der Pole eines Magnetes näherten, zeigten uns sogleich ihren Einfluss auf den Galvanometer. Wir beobachteten nach einander drei verschiedene Thatsachen. In dem Augenblicke, wo man die Spirale nähert, bemerkt man zuerst, dass die Nadel des Instruments um eine gewisse Anzahl von Graden abweicht, wodurch das Daseyn eines in der Spirale, welche man vorher mit dem Galvanometer in Verbindung gesetzt hat, durch den Magnetismus erregten Stroms angedeutet wird. Dieser Strom währt nur sehr kurze Zeit; er hört vollständig auf, wie die Rückkehr des Zeigers zu seiner gewöhnlichen Stellung des Gleichgewichts beweist; diess ist die zweite Thatsache. Die dritte endlich findet Statt, wenn man die Spirale aus der Nähe des Magnets hinwegnimmt. Alsdann wird die Nadel des Galvanometers nach der ihrer ursprünglichen Ablenkung entgegengesetzten Seite abgelenkt, und giebt dadurch die Entwickelung eines Stromes zu erkennen, welcher dem im ersten Augenblick erregten Strom entgegengesetzt ist.

Bei dem Versuche mit einer ringförmigen, zwischen die Pole eines Hufeisenmagnets eingebrachten Spirale, bemerkten wir eine viel schwächere Wirkung als die, welche sich in demselben Ring offenbart, wenn man mit dem Magnete seine Armatur (den Anker) in Berührung setzt, oder wenn man jählings die Bewaffnung abzieht. Diese Thatsache brachte uns auf den Gedanken, einen mit Seide in gewöhnlicher Weise umwundenen Kupferdraht um einen solchen Magnet zu winden, um dergestalt einen, zu dem in

Rede stehenden Versuche stets fertigen, Apparat zu erhalten. Alsdann ist die Spirale, welche den magnetischen Einfluss zu erleiden bestimmt ist, um den Magnet gewunden, und die unmittelbare Ursache der Erscheinung hat ihren Sitz in dem Anker, vermöge der diesem Stücke weichen Eisens zukommenden Eigenschaft den Magnetismus schnell anzunehmen und wieder zu verlieren. Zieht man den Anker ab, so wird die Spirale, welche sich diesem stark magnetischen Eisen gegenüber befand, momentan dem Einflusse dieser Wirkung entzogen; man bringt dergestalt die Erscheinung einer dem Magnete zuerst genäherten, dann abgezogenen Spirale hervor. Schliesst man dagegen die Pole des Hufeisenmagnetes wiederum mit den Anker, so hat man von Neuem genau die Erscheinung eines, einer Spirale genäherten Magnetes, weil das Stück weichen Eisens in dem Augenblicke, wo es sich an die ihn anziehenden Pole anlegt, selbst magnetisch wird.

Mit dieser Anordnung der Vorrichtung ist noch, ausser einer vermehrten Empfindlichkeit, ein anderer Vortheil verbunden, nämlich der, dem Physiker einen beständigen Träger *Volta*'ischer Elektricität zu verschaffen. Der Nutzen eines unveränderlichen Stromes macht sich in Untersuchungen solcher Art sehr fühlbar, und wenn die thermoëlektrischen Ströme ein erfreuliches Mittel diesem Bedürfnisse zu genügen, darbieten, wie ich anderweitig gezeigt habe*) so ist doch das neue Mittel, welches uns gegenwärtig solche mit elektrodynamischen Spiralen umwundene Magnete liefern, keineswegs zu verschmähen; hier ist der Strom stets bereit sich zu offenbaren. Nehmen wir an, dass sich der Magnet wie gewöhnlich im geschlossenem Zustande befinde, so hat man nur nöthig die Armatur abzuziehen, um mit Hülfe der Spirale, diesen gleichsam latenten Strom her-

*) Dieses Mittel besteht in der Anwendung eines thermoëlektrischen Elementes, welches, wie gewöhnlich, aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzt ist, die an zwei Puncten durch zwei Löthungen verbunden sind, wovon die eine bei einer Temperatur von 0°, die andere von 80° erhalten wird. (*Nobili* in den *Ann. de Ch. et de Ph.* Febr. 1830. S. 130.)



vorzurufen. Wenn dieses Instrument auch nur dazu dienen sollte, den Grad der Empfindlichkeit der verschiedenen Galvanometer anzuzeigen, mit welchen der Physiker Behufs verschiedener Arten von Untersuchungen versehen seyn muss: so würde der neue Apparat doch auch in dieser Beziehung einen grössern Nutzen als jeder andere gewähren, denn er erfordert zur Zeit der Anwendung keine weitere Vorbereitung.

Es giebt zweierlei Arten sich desselben zu bedienen, indem man die Bewaffnung nämlich abzieht oder wieder anlegt. Wenn beide Bewegungen mit derselben Geschwindigkeit, und genau dieselben Puncte des Magnets im Auge behaltend, ausgeführt werden, so erhält man am Galvanometer Ablenkungen im entgegengesetzten Sinn, aber genau von demselben Werthe. Das Abziehen der Armatur ist indessen stets gleich momentan und muss wegen der Beständigkeit der Wirkung der andern Operationsweise vorgezogen werden, die, um stets dieselben Bedingungen darzubieten, einen Mechanismus erfordern würde, welchen auszuführen und zu ersinnen gleich überflüssig wäre. Wenn man nämlich nur irgend Sorge trägt, den Anker genau in derselben Stellung zu dem Magnete zu erhalten: so wird man stets, beim Abziehen desselben, die nämliche Ablenkung am Galvanometer erhalten; diess ist, wir wiederholen es, ein köstliches Resultat, welches bei einer Unzahl von Umständen anwendbar ist, und sich vielleicht dazu eignet, die Kraft starker Magnete mit mehr Genauigkeit zu messen, als nach der gewöhnlichen Weise, durch Ermittelung des Gewichtes, welches sie zu tragen im Stande sind.

Diese Einrichtung vereinigt viele Vortheile, ist sie aber auch wirklich diejenige, welche die grösste elektrodynamische Wirkung erzeugt? In der That giebt es noch eine andere, welche sie bei weitem übertrifft; diese besteht nämlich in der Anlegung der elektrodynamischen Spirale an den Centraltheil der Armatur, ungefähr in der Mitte des beide Pole eines Hufeisenmagnets trennenden Zwischenraums; in dieser Lage bietet eine Spirale von einer kleinen Anzahl von Windungen eine grössere Wirkung dar, als eine solche von einer viel grössern Zahl anders angeordneter Win-

dungen. Um von einem Magnete den möglichsten Vortheil zu ziehen, muss man also folgendermassen zu Werke gehen: man überziehe den ganzen mittlern Theil der Armatur mit Draht und lasse nur die äussersten Enden unbedeckt, damit diese an die Pole des Magnets angelegt werden können. Die gewöhnliche Form der Bewaffnung ist nicht wohl zur Aufnahme solcher dicken elektrodynamischen Ringe auf ihrer Oberfläche geeignet; indess bei einer angemessenen Modification dieser Form lässt sich der Draht sehr leicht anpassen, und man erhält in dieser Weise die Wirkung im *Maximo* der Intensität. Der Grund hiervon springt in die Augen; denn die beiden Bedingungen, denen man Genüge leisten muss, sind in der That: erstens, die Spirale muss den ganzen Einfluss der magnetischen Kräfte erleiden; zweitens, dieser Einfluss muss innerhalb des möglichst kürzesten Zeitraums wieder aufhören. Nun befindet sich aber der um die Bewaffnung gewundene Draht augenscheinlich in der günstigsten Lage, um die magnetische Kraft in sich zu concentriren, und diese Kraft geht augenblicklich wieder verloren im Momente der Trennung, wie es die zweite Bedingung erheischt.

Spirale aus verschiedenen Metallen.

Wir haben mit vier Metallen operirt, nämlich mit Kupfer, Eisen, Wismuth und Antimon. Das Eisen war wichtig, weil es die erste Stelle unter den magnetischen Metallen einnimmt, Wismuth und Antimon wegen ihrer Stellung in der thermomagnetischen Scale. Versuche, welche unter ziemlich ähnlichen Umständen angestellt wurden, führten zu dem Resultate, dass Kupfer sich für unsern Gesichtspunct als das wirksamste und kräftigste dieser Metalle bewährt; dann kommt in einiger Entfernung das Eisen, endlich Antimon und Wismuth. Um die Wahrheit zu sagen, die Sprödigkeit dieser beiden letzteren Metalle hätte kein anderes Mittel, ihnen die Spiralform zu ertheilen, gestattet als den Guss; an der Stelle dieses Mittels, welches zeitraubend und schwierig war, haben wir ein anderes angewandt: wir bereiteten uns nämlich viereckige Spiralen aus kleinen

Stäben der genannten Metalle durch Löthen oder auch durch bloses Zusammendrücken ihrer äussersten Enden, um den Contact zu versichern. Es ist kaum zu erwähnen nöthig, dass, um vergleichende Resultate zu erhalten, wir den Spiralen aus Kupfer und Eisen dieselbe viereckige Form gaben.

§. 2. *Magnetischer Funke.*

Es heisst in dem von *Hachette* publicirten Berichte, dass *Faraday* in *einem besondern Fall* einen Funken erhielt. Dieser Satz hat nicht die geringste Klarheit; er setzt sogar die Beständigkeit einer so ausserordentlichen Erscheinung in Zweifel. Wir haben uns indess dadurch nicht abhalten lassen, derselben nachzuforschen, und wir sind so glücklich gewesen, zu einem, unsere Erwartung übertreffenden, Resultate zu gelangen. Die theoretischen Gesichtspuncte, welche uns zu diesem wichtigen Resultate führten, das uns Anfangs, wir gestehen es offen, nur sehr wenig Vertrauen einflösste, waren folgende:

Die Säule giebt nur dann Funken, wenn sie aus einer gewissen Anzahl *Volta*'ischer Paare zusammengesetzt ist; dagegen liefert ein einziges *Wollaston*'sches Element einen solchen, und zwar stets an der Oberfläche des Quecksilbers, welches die Schliessungsdrähte berühren. Bei den mit einem gewissen Grad elektrischer Tension begabten *Volta*'ischen Säulen geht der Funke von dem Zink- und Kupferpol aus, eben so gut wenn man den Kreis schliesst, als wenn man ihn öffnet. In einem einzigen *Wollaston*'schen Element ist die Tension ausserordentlich schwach, und der Funke erscheint nur unter einer einzigen Bedingung, nämlich in dem Augenblicke, wo man den Kreis unterbricht. In diesem Augenblicke häuft sich der bereits in Circulation begriffene Strom an den Unterbrechungspuncten in dem Mass an, dass er die zum Funkenwerfen nöthige Tension erlangt; eine solche Tension mangelt aber in dem andern Falle, d. h. beim Schliessen des Kreises, und es findet folglich kein Funkenwerfen Statt.

Die Ströme, welche durch den Einfluss des Magnetis-

men in einer elektrodynamischen Spirale entstehen, circuliren nur in dem Augenblicke, wo sich die Spirale dem Magnete nähert oder von ihm entfernt. Hieraus zogen wir nun den Schluss, dass es in einem dieser Augenblicke sey, wo, um den Versuch über den Funken anzustellen, der Kreis der Spirale geöffnet werden müsse.

Da wir bereits durch Versuche die günstigste Art der Anordnung der elektrodynamischen Spirale festgestellt hatten, so blieb uns nur übrig, einen guten Hufeisenmagnet auszuwählen, dessen Bewaffnung nach der angegebenen Weise mit Kupferdraht zu überziehen, die Enden dieses Drahts in eine Tasse mit Quecksilber zu tauchen, und endlich, in dem Augenblicke, wo die Bewaffnung an den Magnet angelegt, oder auch, was auf dasselbe zurückkommt, wo sie abgezogen wurde, das eine oder das andere dieser Enden herauszuheben. Wenn zwei Personen ohne weitern Mechanismus diese Operation ausführen, so wird natürlich meistentheils der Versuch misslingen; geschehen aber beide Bewegungen gleichzeitig, was bisweilen der Fall ist, so hat man das Vergnügen, einen Funken zu sehen, welchen nichts zu wünschen übrig lässt. Von dieser Beschaffenheit war die Operationsweise, welche uns den ersten Funken beobachten liess. Weil aber dieses schöne Resultat wohl verdient, nach Belieben wieder hervorgebracht werden zu können, so ist eine besondere Vorrichtung erforderlich. Nachdem wir verschiedene, mehr oder minder zusammengesetzte, Einrichtungen versucht hatten, sind wir bei der folgenden stehen geblieben, welche mit dem Vortheile des Gelingens, unseres Erachtens, noch den der grössten Einfachheit verbindet.

Der ganze Kunstgriff beruht auf der Bewaffnung des Magnets. Dieser Theil des Apparats hat die Form eines Parallelepipedum's und trägt in seiner Mitte die elektrodynamische Spirale, welche daran auf eine unveränderliche Weise durch zwei Hafte von Messing befestigt ist, und zwar so, dass diese Hafte und überhaupt die ganze Vorrichtung in den, die Pole des Hufeisenmagnetes trennenden, Zwischenraum eingehen können, wenn die Bewaff-

nung sich wie gewöhnlich an den Magnet anlegt. Die Enden der Spirale sind, jede mittelst zweier kleiner, an der Armatur befestigter Federn, mit den Polen verbunden und an diesen etwas angedrückt, wenn die Bewaffnung an ihrer Stelle ist. Damit den Enden der Spirale ein hinlänglicher Berührungsraum verbleibe, so ist die Armatur dünner als gewöhnlich gemacht; nur ungefähr die Hälfte der Pole wird davon bedeckt, das Uebrige wird von den Federn berührt, welche von der Bewaffnung isolirt sind, weil bei dieser Vorrichtung der Hufeisenmagnet allein die Function hat, den elektrodynamischen Kreis zu ergänzen und zu schliessen. Nehmen wir an, dass die Bewaffnung an den Magnet anliege, so stehen die Federn mit den Polen in Berührung und der Kreis ist durch den Magnet, und zwar ganz metallisch geschlossen. Ziehen wir die Bewaffnung ab, so öffnet sich der Kreis an zwei Stellen. Diese beiden Puncte, wo zwischen den Federn und den Polen die Unterbrechung Statt findet, sind es nun, von denen der Funke immer, oder fast immer ausgeht. Wenn dieser Erfolg nicht eintritt, so rührt dieses daher, dass die Unterbrechung nicht gehörig bewerkstelligt worden ist; die Wiederholung des Versuchs ist übrigens so leicht, dass es überflüssig seyn würde, einen Mechanismus zu ersinnen, welcher einem mit so vieler Leichtigkeit zu verbessernden Uebelstand abhülfe.

Bei diesem Apparat ist die um die Armatur gewundene Spirale von Kupfer. Man erhält auch den Funken, wenn man sie aus Eisendraht verfertigt. Die Anwendung dieses letztern war interessant in Bezug auf die Erforschung einer möglichen Modification, welche durch den gewöhnlichen magnetischen Einfluss, den der Magnet auf den Eisendraht ausübt, in dieser zweiten Art von Wirkung, der elektrodynamischen nämlich, herbeigeführt werden könnte. Es scheint indess nicht, als ob diese beiden Arten von Kraft irgend einen Einfluss auf einander ausüben; doch sind, um sich hierüber mit Bestimmtheit auszusprechen, noch weitere Versuche nöthig, welche wir zu seiner Zeit unternehmen werden.

§. 8. *Tellurischer Magnetismus.*

Wir haben eine aus Pappe verfertigte Röhre von ungefähr zwei Zoll Durchmesser und vier Zoll Länge genommen, und darum einen 40 Meter langen isolirten Kupferdraht gewunden, dessen Enden, nach Erforderniss, leicht mit den Polen eines Galvanometers verbunden werden konnten. Die Enden des Cylinders waren gerade und abgeplattet, so dass sich der Cylinder, auf der einen, wie auf der andern Seite, auf einem Tisch in verticaler Stellung erhalten konnte, was eine beliebige Umkehrung desselben erlaubte.

Es ist bekannt, dass ein parallel mit der Inclinationsnadel aufgestellter Cylinder von weichem Eisen den Einfluss des Erdmagnetismus erleidet; der untere Theil wird zum Nordpol, der obere zum entgegengesetzten Südpol. Es ist diess eine von der Stellung abhängige Erscheinung, die sich stets in derselben Weise an diesem weichen Eisen wieder offenbart, welches eben so unfähig ist, den erhaltenen Magnetismus durch sich selbst zu bewahren, als es geeignet ist, ihn aufs Neue aufzunehmen, in welcher Richtung man ihn auch zu entwickeln strebe.

In unserer Breite beträgt die Inclination der Nadel ungefähr 63°. Nachdem wir also die mit ihrer elektrodynamischen Spirale überzogene Röhre von Pappe in dieser Richtung aufgestellt hatten, und nun einen Cylinder von Eisen hineinbrachten, so zeigte der Galvanometer, in dem Augenblicke des Einbringens, eine Bewegung, welche von der Gegenwart eines durch den Magnetismus erregten Stromes herrührte. Beim Herausnehmen des Cylinders fand eine entgegengesetzte Bewegung Statt; es ist also kein Zweifel vorhanden, dass der Erdmagnetismus für sich selbst hinreiche, elektrische Ströme zu entwickeln. Gleichwohl darf man sich hier einen Umstand nicht verhehlen, nämlich den, dass die Entwickelung dieser Ströme in dem eben beschriebenen Versuche mit Hülfe eines zwischenliegenden Agens, des in die Spirale eingebrachten weichen Eisens, hervorgebracht werde; diess ist nicht zu bestreiten. Doch ist es auch wahr, dass man nicht unumgänglich zu diesem

Hülfsmittel seine Zuflucht nehmen muss, um unzweideutige Merkmale des in Rede stehenden Einflusses zu erhalten. Stellen wir unsere cylindrische Spirale so auf, dass die Axe des Cylinders der Inclinationsnadel parallel sey; kehren wir sie dann in dem magnetischen Meridian um, indem wir sie einen halben Umlauf machen lassen: so werden wir an dem Galvanometer Zeichen eines durch den alleinigen Einfluss des Erdmagnetismus in der Spirale erregten Stroms erscheinen sehen.

Um diese Wirkung zu erkennen, ist es nicht einmal nothwendig, den Cylinder streng in der Richtung der magnetischen Inclination aufzustellen. Die Erscheinung gelingt eben so in einer verticalen Stellung; die Wirkung ist nur geringer, aber immer ausgezeichnet genug, um nicht zu irren.

Wir haben mit drei Kupferdrähten von verschiedener Dicke Versuche angestellt; der feinste hatte $\frac{1}{2}$, der mittlere $\frac{2}{3}$ und der dickste 1 Millimeter im Durchmesser. Die Wirkungen nahmen zu mit der Dicke der Drähte. Der erste gab eine Ablenkung von 2 bis 4°, der zweite von 4 bis 8°, der dritte von 10 bis 20°. Um diese grossen Bewegungen hervorzubringen, gebraucht man den bekannten Kunstgriff, welcher darin besteht, den Strom im günstigsten Augenblick umzukehren, welchen Augenblick wiederholte Versuche dem Beobachter leicht erkennen lassen.

Bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft, ist diess gewiss der auf die einfachste Weise hervorgebrachte Strom; er rührt ganz vom Erdmagnetismus her, und dieser ist über die ganze Erdkugel verbreitet. Wir behalten uns vor, die Art und Weise, wie die Wirkung vergrössert und vielleicht sogar irgend eine nützliche Anwendung davon gemacht werden könne, zu erforschen, insoferne nämlich gewisse Vorrichtungen, welche wir im Sinne haben, unserer Erwartung entsprechen. Der erste Gedanke, welcher sich darbietet, wäre der, sie zum Masse der tellurisch-magnetischen Intensitäten zu benützen; aber welcher Genauigkeit wird dieses Instrument jemals fähig seyn? Diess ist es, was uns noch zu bestimmen übrig bleibt.

Der Galvanometer, dessen man sich in dem, in diesem § beschriebenen, Versuche bedienen muss, muss äusserst empfindlich seyn. Ich will bei dieser Gelegenheit das wiederholen, was ich an einem andern Ort über diese Art von Instrumenten gesagt habe. Es giebt deren zwei, welche man Behufs der Erzielung der grössten Wirkung anwenden muss, das eine, wenn es sich um hydroëlektrische, das andere wenn es sich um thermoëlektrische Ströme handelt. Der Galvanometer meines Thermomultiplicators ist gerade derjenige, welchen man zu dieser neuen Gattung von Untersuchungen wählen muss (Jahrb. B. XXX. S. 433). Den Grund davon erkennt man schon im voraus, wenn man beachtet, dass die neuen Ströme *Faraday's* sich in völlig metallischen Kreisen entwickeln, gleichwie *Seebeck's* thermoëlektrische Ströme, und dass sie, wie diese letzteren, schwierig durch feuchte Leiter hindurch gehen.

Elektrische Tension.

Die Versuche, welche wir bis dahin über die neue Gattung von Strömen angestellt haben, um am Elektrometer die gewöhnlichen Zeichen von Tension zu erhalten, haben uns zu keinem positiven Resultate geführt. Uebrigens sind die Mittel, deren wir uns bedienten, weit entfernt uns vollkommen zu genügen. Wir bereiten neue vor, in der Absicht, den Gegenstand mit entscheidenderen Waffen anzugreifen; wir werden dann unsere Untersuchungen auf die thermoëlektrischen Apparate ausdehnen, welche in dieser Beziehung studirt zu werden verdienen, da sie bis dahin noch keine messbare Spur von Spannung dargeboten haben. Wir werden auch diese Art von Strömen dem Versuche des Funkens unterwerfen, ohne indess gleich jetzt zu verhehlen, dass wir wohl glauben, die thermoëlektrischen Ströme werden am wenigsten zur Erzeugung von Tension und Funken geeignet seyn, wie wir zu seiner Zeit deutlicher auseinander setzen werden.

§. 5. *Chemische und physiologische Wirkungen.*

Faraday's neue Ströme gehen, obwohl schwierig, durch feuchte Leiter. Im mitgetheilten Auszuge seines

Briefes geschieht dessen Erwähnung, und es findet auch in der That Statt, wie sich mit der grössten Leichtigkeit beweisen lässt, durch Einbringen eines Leiters dieser Art in den Kreis der elektrodynamischen Spiralen. Was die übrigen bekannten Ströme anlangt, so habe ich anderweitig bewiesen, dass ihr Durchgang durch flüssige Leiter stets von chemischer Zersetzung begleitet sey, und dass, wie schwach diese Ströme auch seyn mögen, die Gewissheit der Zersetzung immer in der einzigen Bedingung ihres Durchganges durch das Fluidum begründet sey. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die neuen Ströme das Phänomen der Zersetzung ebenfalls hervorbringen; indess darf man doch hierbei ihren unterscheidenden Charakter nicht ausser Acht lassen, welcher darin besteht, dass sie nur sehr kurze Zeit währen. Ich glaube zwar, dass diese Zeit, ungeachtet ihrer kurzen Dauer, zur Zersetzung hinreicht, will aber doch nicht wagen, etwas mehr darüber zu sagen, bevor ich nicht in dieser Beziehung den grossen Meister aller Dinge, die Erfahrung, befragt habe.

Die physiologischen Symptome bestehen, wie allgemein bekannt, in Erregung von Erschütterungen oder Contractionen der Muskeln, eines scharfen und säuerlichen Geschmacks auf der Zunge und eines Lichtscheines vor den Augen. Um diese Wirkungen zu erhalten, ist es absolut nothwendig, dass die Elektricität in unsere Organe, welche zur Klasse der feuchten Leiter gehören, eindringe. Dieser Durchgang ist, wie bereits erwähnt wurde, sehr schwierig für die neuen Ströme; indess zuckt doch der Frosch, welchen man in den Kreis unserer um die Armatur des Magnets gewundenen elektrodynamischen Spirale gebracht hat, sehr lebhaft, so oft man diese Bewaffnung abzieht oder anlegt. Der Versuch ist interessant und belehrend; interessant, wegen so energischer, durch die unmittelbare Wirkung des Magnetismus verursachter Zuckungen; belehrend, weil er den Durchgang dieses Stromes durch feuchte Leiter bestätigt und überdem noch beweist, dass der Frosch in allen Fällen das empfindlichste Galvano-

skop ist. Es ist hier Gelegenheit, nochmals auf das aufmerksam zu machen, was ich in einer andern Schrift in Bezug auf *Seebeck's* Entdeckung ausgesprochen habe. Es bedurfte nicht, sagte ich, der Kenntniss von *Oersted's* Entdeckung, noch der des Galvanometers, welche unmittelbar darauf folgte, um zur Entdeckung der thermoëlektrischen Ströme zu gelangen; ein in gehöriger Weise präparirter Frosch reichte hin, um sie zum Vorschein zu bringen. Jetzt füge ich noch hinzu, dass dieses so sehr empfindliche Thier auch vollkommen genügte, um uns die neuen Ströme *Faraday's* zu offenbaren. Ist es nicht dieser Weg, durch welchen man zu diesen beiden Entdeckungen gelangt ist, so ist es darum doch nicht minder wahr, dass man sie mit der blosen Hülfe dieses Instrumentes, welches in der ersten Epoche des Galvanismus Europa in Verwunderung setzte, machen konnte.

§. 6. *Drehungsmagnetismus.*

Was geschieht, wenn eine elektrodynamische Spirale einem Magnetstabe genähert wird? Es erzeugt sich in den successiven Windungen ein Strom, welcher auf sich selbst zurückkehrt, indem er durch den Draht hindurch einen Kreis durchläuft, den wir als ununterbrochen annehmen. Unterwerfen wir jetzt ein Stück Kupfer, statt der Spirale, dem Einflusse des besagten Pols; was wird nun geschehen? Die Theorie will, dass man in diesem Stücke Kupfer dieselbe Entwickelung von Strömen annehme, mit dem einzigen Unterschiede, dass während sie in der Spirale nicht in jeder der Windungen auf sich selbst zurückkommen konnten, hier, wo es sich um eine continuirliche Masse handelt, die Ströme in dem Kreis oder der Zone von Materie, worin sie der magnetische Einfluss erregt, geraden Weges in sich selbst zurücklaufen werden; auch können dieselben Ströme, auf dem gegenwärtigen Standpunct unseres Wissens, nur als die Folge einer Bewegung angesehen werden, welche von gleichartiger Beschaffenheit ist mit der, die rings um die kleinsten Theile eines magnetischen Metalles Statt findet. Der Schluss scheint ziemlich natürlich

und wir haben noch, um ihm mehr Gewissheit zu verleihen, folgende Versuche angestellt. An die äussersten Ende des Durchmessers eines kupfernen Ringes wurden Verbindungsdrähte angelöthet, welche blos zur Communication mit dem Galvanometer bestimmt waren, und der Ring alsdann an einen Hufeisenmagnet, an dieselbe Stelle, wo wir unsere elektrodynamische Spirale einsetzten, gebracht; augenblicklich offenbarte sich am Galvanometer eine Bewegung, welche von der Gegenwart einer durch den Magnetismus in dem kupfernen Ring erregten Strömung herrührte.

Nachdem wir also unsere Ideen über die circulirenden Ströme, von denen wir glaubten, dass sie sich in dem Kupfer unter dem Einflusse des magnetischen Pols entwickeln müssten, festgestellt hatten, gingen wir nun zu dem, den Drehungsmagnetismus, jene bewundernswürdige Entdeckung *Arago's*, betreffenden Punct über. Hier befinden sich magnetische Pole einer Scheibe gegenüber, welche, statt unbeweglich zu seyn, wie in dem vorhergehenden Fall, in einer immerwährenden Bewegung um ihren Mittelpunct begriffen ist. Diese letztere Bedingung ist die einzige hier zugesetzte, man sieht, dass sie das Resultat der Erscheinung unendlich verwickeln wird, dass sie aber im Grunde nichts Neues wird beifügen können. In allen Fällen wird es sich um Ströme handeln, welche in dem Puncte der Scheibe, worauf der Magnetismus direct influirt, entwickelt werden. Dieser Theil der Scheibe wird durch die Drehung hinweggeführt und durch einen andern ersetzt, der seinerseits denselben Einfluss erleidet, dessen Wirkung darin besteht, Ströme im entgegengesetzten Sinne von denen, welche in dem magnetischen Pol als bestehend angenommen werden, zu erregen. Uebrigens streben diese Ströme, zu Folge ihrer Natur, sich umzukehren, sobald sie von der sie erregenden Ursache entfernt sind, und sie werden sich allemal umkehren, wo es ihnen die Schnelligkeit der Drehung erlauben wird. Die Theorie dieser Art von Magnetismus scheint uns reif; wir werden die Principien derselben umständlicher in einer besondern Schrift zu entwi-

ckeln suchen, während wir uns hier darauf beschränken, den eigenthümlichen Charakter, durch welchen sie sich von jeder andern unterscheidet, so dass vor *Faraday's* Entdeckung diese Auffassungsweise unmöglich war, zu bezeichnen. Dieser Charakter besteht nicht allein in der momentanen Dauer, eine Eigenschaft, welche auch dem weichen Eisen zukommt, sondern in der Existenz eines doppelten Magnetismus, eines *inversen* und *directen*; invers im Augenblicke der Erzeugung bei Anwesenheit der äussern Ursache, direct im Augenblicke des Verschwindens dieser Ursache.

Herr *Faraday* betrachtet den Drehungsmagnetismus des Herrn *Arago* als ganz verknüpft mit einer, von ihm vor zehn Jahren entdeckten, Erscheinung. *Er erkannte damals* (?), wie es in obigem Auszuge heisst, *dass man durch Drehung einer Metallscheibe unter dem Einfluss eines Magnetes, nach der Richtung der Halbmesser* *) *dieser Scheibe hin elektrische Ströme erzeugen kann, deren Menge beträchtlich genug ist, damit diese Scheibe zu einer neuen Elektrisirmaschine werde.* Es ist uns völlig unbekannt, auf welche Weise Herr *Faraday* zur Kenntniss dieser Thatsache gelangt ist, auch wissen wir nicht, wie ein Resultat dieser Art so lange allgemein unbekannt und, so zu sagen, in den Händen des Entdeckers vergessen bleiben konnte. Es liegt hierin für uns etwas Problematisches; übrigens wollen wir, bevor wir weiter gehen, den von uns in dieser Beziehung angestellten Versuch berichten.

Nehmen wir an, dass man eine Scheibe von Kupfer in Drehung versetze, dann zu gleicher Zeit zwei lange Drähte aus demselben Metalle, welche man von einer Seite

*) Durch ein Versehen steht oben S. 442 Z. 19 v. o. „Segmente" statt *Halbmesser*, was zu verbessern ist. — Uebrigens scheinen die Herren Verfasser *Faraday* an dieser Stelle missverstanden zu haben. In ihrem Citate ist das Wörtchen „*alors* (*damals*)" eingeschoben, welches in jenem Auszuge nicht vorhanden. Gewiss bezeichnete *Faraday* die in Rede stehende Thatsache wohl nicht als eine damalige, sondern als eine neue Entdeckung. *Schw.-Sdl.*

mit dem Galvanometer verbunden hat, mit den anderen Enden vermittelst der Hände mit der Scheibe in Berührung erhalte, und zwar so, dass der eine nahe am Mittelpuncte, der andere nahe am Umkreise, diese letztere an beiden Endpuncten eines und desselben Halbmessers berühre: so erwärmt die Scheibe während des Umdrehens die Spitzen der Drähte, welche davon gerieben werden, aber sie erwärmt sie nicht gleichmässig. Die mehr erhitzte ist die, welche die Scheibe nah am Umkreise berührt, die minder erhitzte hingegen die, welche man nah am Centrum hält. Dieser Unterschied der Temperatur reicht hin, um einen elektrischen Strom zu erregen, welcher fähig ist, die Nadel des Galvanometers zum Drehen zu bringen, und sie nach einigen Oscillationen, wie gewöhnlich, auf einen gewissen Grad der Theilung zu fixiren. Nähern wir nun, sobald dieser Index im Stillstand ist, einen Hufeisenmagnet in der Weise, dass er die Scheibe umfasse, ohne ihrer Drehung im Wege zu stehen, so wird man alsbald die Ablenkung dieses Index entweder zunehmen oder sich vermindern sehen, je nachdem die Pole in dem einen oder dem andern Sinne wirken werden. Diese Wirkung ist aber ein bestimmter Beweis für das Daseyn von in der Scheibe, durch die Gegenwart des Magnets entwickelten, Strömen. Sollen wir aber nun daraus, dass die mit dem Galvanometer verbundenen Leitungsdrähte mit ihren Spitzen an den äussersten Puncten eines Halbmessers der Scheibe anliegen, den Schluss ziehen, dass sich die durch den Magnetismus erzeugten Ströme genau in dieser Richtung befinden? Wir glauben es nicht, und zwar aus den oben angeführten Gründen; aber auch wenn man mit *Faraday* diese Art von Ausströmung annehmen dürfte, so würden doch für uns noch zwischen dieser Art von Elektricitätsentwickelung und jener Elektricitätserregung in unseren gewöhnlichen Elektrisirmaschinen eine sehr grosse Verschiedenheit obwalten. Es ist hier eine grosse Lücke auszufüllen, bei diesem Uebergange von einem vorzüglichen Leiter, wie die Metallscheibe von *Arago* einer ist, zu einem sehr schlechten Leiter, wie die Glasscheibe unserer Maschinen. Uebrigens schmä-

lern diese Betrachtungen, welche uns angehören, in Nichts das Verdienst der Entdeckung des Herrn *Faraday*. Sie ist eine der schönsten unserer Zeit, sey es, dass man sie für sich allein und in Bezug auf die grosse Lücke, zu deren Ausfüllung sie dient, betrachtet, oder in Berücksichtigung der Aufklärungen, welche sie über viele Theorien, und besonders jene des Drehungsmagnetismus verbreitet.

Wir wünschen dass diese ersten Untersuchungen dem lebhaften Interesse entsprechen mögen, welches wir an diesem neuen Zweige der dynamischen Elektricität genommen haben; wir bedauern nur diese Bahn betreten zu haben, bevor uns alle Schritte bekannt waren, die der berühmte Physiker, welcher sie eröffnete, darauf gemacht haben mag.

(Im Museum zu *Florenz*, d. 31. Jan. 1832.)

Sauerstoffäther.

1. *Bildung des Sauerstoff-Aethers durch atmosphärische Oxydation des Alkohols,*

von

J. W. Döbereiner.

Wenn man Weingeist von etwa 70 p.C. Alkoholgehalt in meinem Essigsäurebildungs-Apparate (s. Centralblatt oder Jahrb. XLVII. S. 120) dem Einflusse der Luft und des Platinamohrs nur so lange aussetzt, bis derselbe *anfängt*, auf Kreide zu reagiren, d.h. aus derselben Kohlensäure zu entwickeln, dann denselben durch Schütteln mit gepulvertem kohlensauren Natron entsäuert und hierauf der Destillation unterwirft: so gewinnt man als Destillat eine Flüssigkeit, aus der sich beim Vermischen mit viel gepulvertem Chlorcalcium eine grosse Menge Sauerstoffäther abscheidet. Derselbe besitzt, nachdem er durch Destillation isolirt und gereinigt worden, folgende Eigenschaften:

1) er ist völlig farblos und so dünnflüssig wie der einfache Aether;

2) er riecht und schmeckt ganz eigenthümlich fast so, wie der wasserleere Spiritus *nitrico-aethereus*;

3) sein spec. Gew. ist bei + 21° Cels. = 0,842;

4) er siedet unter einem Drucke von 331,5 Par. Lin. Quecksilberhöhe bei + 75°. Cels.

5) er reagirt weder sauer, noch basisch;

6) er mischt sich mit dem Weingeist in allen Verhältnissen, aber nicht so mit dem Wasser, welches etwa nur $\frac{1}{5}$ seines Volumens von ihm auflöst; die wässerige Auflösung reagirt nach einiger Zeit sauer;

7) er wird von dem Sauerstoffe der Luft unter Mitwirkung des Platinamohrs zu Essigsäure oxydirt, und bildet beim Verbrennen eine klare weisse Flamme;

8) er wird endlich vom Aetzkali (in Weingeist aufgelöst), und noch schneller von concentrirter Schwefelsäure, in ein gelbes Harz verwandelt, welches sich in Aether und Alkohol, aber nicht in Aetzkalilauge auflöst, und welches am leichtesten und in grosser Menge auf die Art erhalten wird, dass man den der atmosphärischen Oxydation zu unterwerfenden Weingeist zuvor mit Aetzkali schwängert, damit der Sauerstoffäther gleich im Momente seines Entstehens zersetzt werde.

Es ist gewiss recht merkwürdig, dass der Alkohol durch blose atmosphärische Oxydation in eine so charaktervolle ätherische Materie verwandelt wird, und interessant zu erfahren, dass die Bildung der Essigsäure mit der des Sauerstoffäthers beginnt, und dass überhaupt in dem Processe der partiellen Oxydation des Alkohols zwei so verschiedene Producte gebildet werden. Ich hielt anfangs das eine derselben, nämlich den Aether, für das Resultat einer Verbindung von Alkohol mit Essigsäure — für Essigäther; aber ich fand sehr bald, dass es sich von diesem nicht blos im Geruch und Geschmack, sondern auch in seinem Verhalten gegen Aetzkali und Schwefelsäure auffallend unterscheidet, und dass es alle Eigenschaften des Sauerstoffäthers besitzt. Ich habe eine kleine Portion von diesem

Aether Herrn *Liebig*, der denselben, wahrscheinlich auf besondere Veranlassung, zum Gegenstande seiner Experimentalkritik gemacht hat, mit der Bitte übersendet, ihn einer Elementaranalyse zu unterwerfen, damit man erfahre, ob er vielleicht mit dem Essigäther und dem Holzspiritus isomerisch, oder aus ersterm und einer diesen verlarvenden Substanz zusammengesetzt sey. Ich selbst halte ihn aus theoretischen Gründen für Alkohol, dem durch Oxydation 2 Atome seines Wasserstoffs entzogen worden, also für $(\overset{2}{C}\overset{6}{H}\overset{2}{O} - 2H =) \overset{2}{C}\overset{4}{H}\overset{2}{O}$; aber diese Zusammensetzung hat auch die Essignaphtha, wenn dieselbe als eine Verbindung von Essigsäure ($\overset{2}{C}\overset{3}{H}\overset{3}{O}$) mit Aether ($\overset{2}{C}\overset{5}{H}O$) betrachtet wird, denn $\frac{\overset{2}{C}\overset{5}{H}O + \overset{2}{C}\overset{3}{H}\overset{3}{O}}{2} = \overset{2}{C}\overset{4}{H}\overset{2}{O}$, und aus diesem Grund ist es von Wichtigkeit, die chemische Constitution des Sauerstoffäthers mit aller der Schärfe und Genauigkeit zu bestimmen, welche das Verfahren und der Apparat von *Liebig* zulassen.

---

2. *Notiz über Bildung des Sauerstoffäthers durch Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol,*

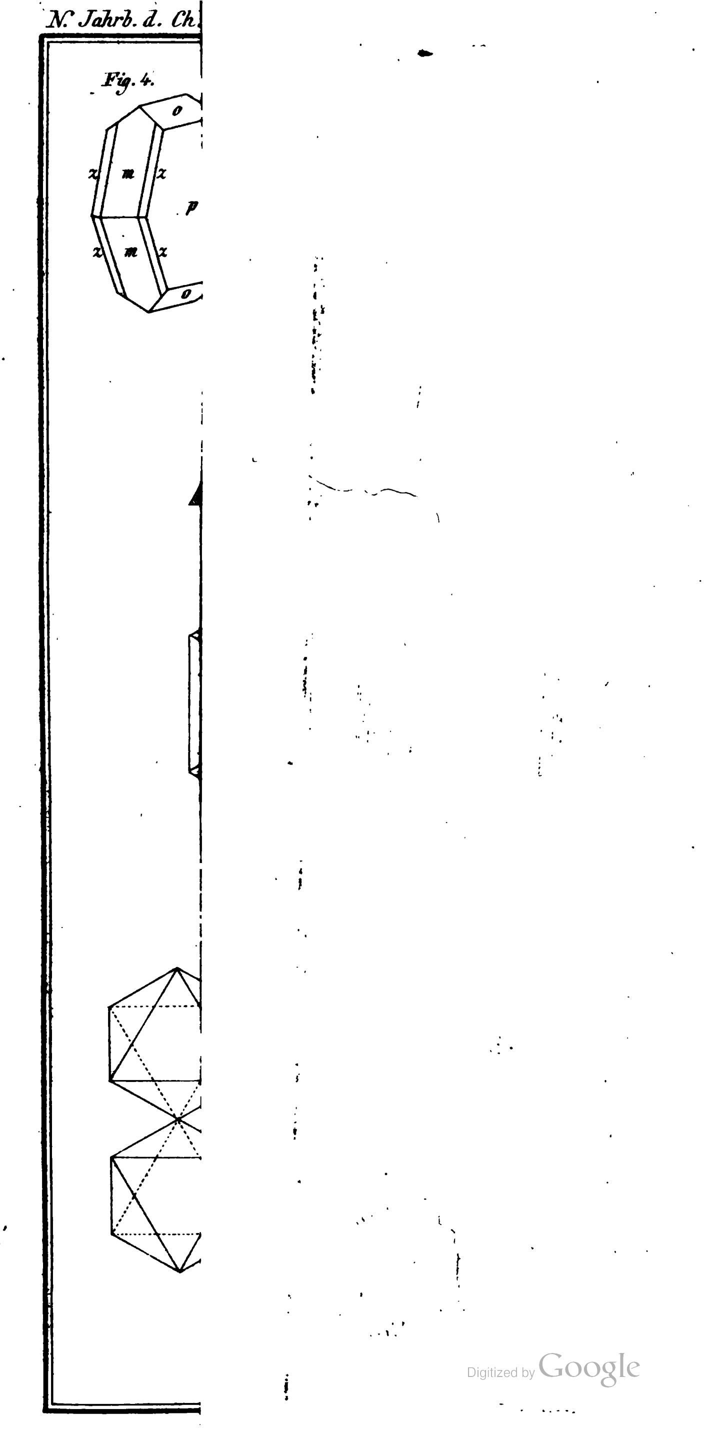
von

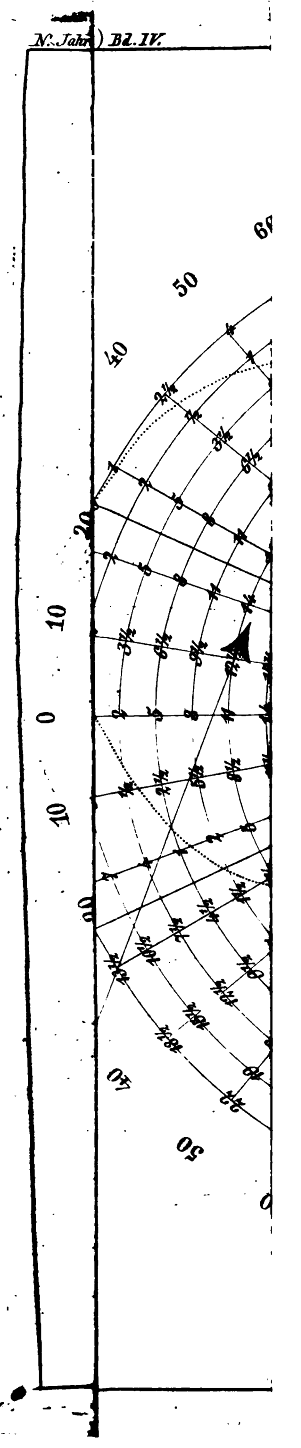
Ad. Duflos.

Eine ähnliche Beschaffenheit wie der im Vorhergehenden, vom Herrn Hofrathe *Döbereiner* beschriebene Aether, in Bezug auf Geruch, specifisches Gewicht und Verhalten gegen Aetzkali und Schwefelsäure, besitzt die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn das Product aus der Destillation einer Mischung aus einem Theile Salpetersäure von 1,240 und vier Theilen alkoholisirtem Weingeiste mit gleichviel Wasser vermischt in einem lose verschlossenen Gefässe mehrere Wochen sich selbst überlassen, dann successive zu wiederholten Malen mit neutralem weinsauren Kali behandelt und über Chlorcalcium rectificirt wird.

Diese Flüssigkeit liefert durch Behandlung mit kaustischem Kali keinen Salpeter, sondern nur essigsaures Kali.

Obige Behandlung des Salpeterätherweingeistes mit Wasser geschieht nur in der Absicht, den darin enthaltenen Salpeteräther zu entfernen, welcher vom Wasser in Alkohol, Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt wird, und hierdurch das Sauerwerden eines nicht völlig (durch salpetersauren Kalk) entwässerten Spiritus *nitrico-aethereus* bedingt.


N. Jahrb. d. Ch
Fig. 4.
o
z
m
z
p
z
m
z
o


60
50
40
20
10
0
10
20
40
50